

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HIANY MEHL

NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR GRAFENO E
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO

CURITIBA

2015

HIANY MEHL

NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR GRAFENO E
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutora em Química, no
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, da Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin.
Coorientadora: Profa. Dra. Marcela M. Oliveira.

CURITIBA

2015

M498n

Mehl, Hiany

Nanocompósitos constituídos por grafeno e nanopartículas metálicas :
síntese, caracterização e aplicação/ Hiany Mehl. – Curitiba, 2015.
102 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Aldo J. G. Zarbin – Co-orientador: Marcela M. Oliveira.
Bibliografia: p. 81-100.

1. Filmes finos. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Grafeno. 4. Prata. 5.
Análise instrumental. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo J. G.,
III. Oliveira, Marcela M. . IV. Título.

CDD: 620.1187


TERMO DE APROVAÇÃO

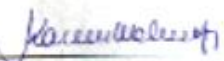
**NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR GRAFENO E NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

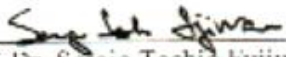
por


HIANY MEHL


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:


Prof. Dr. Aldo José Goretti Zarbin
Orientador
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Karen Wohnrath
Dep. de Química – UEPG


Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara
Dep. de Química – UEPG


Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Elisa Souza Orth
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 15 de abril de 2015.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

Ao professor Aldo José Gorgatti Zarkin pela orientação;

A professora Marcela Mohallem Oliveira pela coorientação;

À minha família, pelo incentivo, carinho, compreensão e toda a ajuda necessária durante todos estes anos. Em especial ao meu pai Helly e minha madrastra Madalena.

Ao meu marido Everton Zanlorenzi, por todo amor, paciência, amizade, compreensão e apoio em todos os momentos;

Aos meus irmãos, Henry e Helluany, pela companhia, desde o começo;

Aos professores Elisa Souza Orth, Luiz Humberto, Antonio S. Mangrich, por aceitarem o convite e pela contribuição dada para este trabalho durante o exame de qualificação;

Aos professores, Elisa Souza Orth, Antonio S. Mangrich, Sérgio Toshio Fujiwara e Karen Wohnrath por aceitarem o convite e participarem da banca de defesa de doutorado;

Aos amigos do Grupo de Química de Materiais (GQM): Adir, Eduardo, Eryza, Elias, Rodrigo, Eryza, Carol, Sergio, Victor, Samantha, Edson, Laís, Fábio, Jéssica, Camila, Carlos, Luiz Fernando, por toda a ajuda, amizade, discussões científicas e momentos de alegria;

Aos amigos e professores dos grupos TECNOTRATER e GQA;

À minha tia Regina Lupepic e minha prima Mariana Deneka pelo apoio e ajuda nesses anos que estive em Curitiba.

A Universidade Federal do Paraná;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de MET;

A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores do Departamento de Química da UFPR;

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono – INCT Nanocarbono – juntamente com a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado;

Aos órgãos de fomento que auxiliam financeiramente os trabalhos desenvolvidos no Grupo de Química de Materiais, sendo eles o NENNAM – Núcleo de Excelência em Nanoquímica e Nanomateriais (Pronex F. Araucária/CNPq), ao CNPq, a CAPES e ao INCT;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese, caracterização e estudo da aplicação de filmes finos e transparentes de nanocompósitos constituídos por grafeno e nanopartículas de prata (AgNPs), preparados em sistemas interfaciais líquido/líquido. Utilizando essa metodologia, filmes finos desses materiais foram obtidos na interface através de duas rotas de síntese distintas. Na primeira rota de síntese foram utilizadas duas matrizes de carbono, o óxido de grafeno reduzido (rGO) e o óxido de grafeno (GO), obtidos através da esfoliação química do grafite, e o nitrato de prata (AgNO_3) como precursor para as AgNPs. Na síntese que utiliza o GO como matriz de carbono, a prata e o GO foram reduzidos concomitantemente. A variação da concentração de AgNO_3 proporcionou a obtenção de amostras com diferentes tamanhos e quantidades de AgNPs, notado pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e difração de raios X. Os nanocompósitos obtidos por esta primeira rota também apresentaram diferenças morfológicas de acordo com a forma de grafeno utilizada, como verificado por imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Com as técnicas de espectroscopia Raman e análise térmica foi possível verificar que a partir das diferentes formas de redução obtem-se nanocompósitos com rGO com mais ou menos grupos funcionais presentes nas folhas. A segunda rota de síntese foi baseada em um método de esfoliação mecanoquímica de grafite para a preparação de grafeno. Tal rota utiliza o $\text{H}_{2(g)}$ produzido da reação entre magnésio metálico (Mg) e ácido, como o agente redutor de íons Ag^+ e formação das AgNPs, formando assim filmes finos de nanocompósitos de grafeno com AgNPs em uma única etapa. Nesta rota foi variada apenas a concentração de AgNO_3 mantendo-se constante a quantidade dos outros reagentes. Todos os nanocompósitos obtidos nessa rota foram caracterizados por técnicas de espectroscopia, de microscopia, difração de raios X e análise térmica. Todos os compósitos obtidos nesse trabalho, possuem aplicabilidade como substrato para intensificação de sinal Raman (SERS), com influência determinante das dimensões, quantidade e forma das AgNPs.

ABSTRACT

This work describes the synthesis, characterization and study of the application of thin and transparent films of nanocomposites between graphene and silver nanoparticles (AgNPs), prepared by an interfacial liquid/liquid system. Two methodologies have been employed to prepare these films: the first one started from two different carbon-based precursor - the reduced graphene oxide (rGO) and the graphene oxide (GO) -, and silver nitrate (AgNO_3) as precursor for AgNPs. The variation of the concentration of AgNO_3 used in the synthesis produced samples with different sizes and amounts of AgNPs, as characterized by UV-Vis spectroscopy and X-ray diffraction. Nanocomposites showed morphological differences according to the starting carbonaceous material, as verified by both scanning and transmission electron microscopy. Raman spectroscopy and thermal analysis techniques indicate that the amount of functional groups remaining in the graphene sheets are dependent on the way in which the samples have been chemically reduced. The second synthetic route was based on a mechanochemical exfoliation of graphite for synthesize graphene. This route uses the $\text{H}_{2(g)}$, produced from the reaction between metallic magnesium (Mg) and acid as reducing agent for Ag^+ ions and formation of AgNPs, resulting in thin films of graphene and AgNPs composites in one step. In this route the concentration of AgNO_3 was varied and the amount of the other reactants was kept constant. All nanocomposites were characterized by UV-Vis and Raman spectroscopy, electron microscopy, X-ray diffraction and thermal analysis, which showed the success of obtaining nanocomposites films by this route. All films obtained in this work presented applicability as a substrate for enhancing Raman signal (SERS), in which the performance was influenced by the size, amount and shape of AgNPs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das diferentes estruturas de carbono.....	2
Figura 2: Representação esquemática de uma folha de grafeno como matriz para formação de outros materiais de carbono.....	3
Figura 3: Dispersão eletrônica da estrutura bidimensional do grafeno.....	3
Figura 4: Imagem de grafeno obtida com um microscópio ótico.....	4
Figura 5: Esquema da obtenção de grafeno através da oxidação do grafite <i>bulk</i>	7
Figura 6: Estrutura química de uma única folha de óxido de grafeno, (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma folha de rGO, com as seguintes legendas de cores: cinza escuro para regiões contaminadas; azul para rede de carbono desordenado ou defeitos topológicos; vermelho para substituições; verde para defeitos topológicos isolados; amarelo para buracos e reconstituições de ponta; (c) modelo atômico ilustrando esquematicamente a desordem no plano basal do rGO, constituídos de buracos, defeitos topológicos e grupos oxigenados remanescentes.....	8
Figura 7: Representação esquemática juntamente com imagem de MET do filme de grafeno obtidos através da rota nomeada como mecanoquímica.....	9
Figura 8: Ilustração da porcentagem de átomos na superfície da partícula com o aumento da partícula	10
Figura 9: Exemplos de mecanismos de estabilização de nanopartículas: (A) estabilização por carga; (B) estabilização por efeito estérico e (C) estabilização eletroestérica.....	11
Figura 10: (A) Representação esquemática da origem da banda plasmon em nanopartículas na forma de esferas e de bastões (B) figura ilustrativa da relação	

entre forma, tamanho e composição e suas propriedades óticas de NPs metálicas de ouro na forma de <i>nanorods</i> , <i>nanoshells</i> e <i>nanocages</i>	12
Figura 11: Cálculo da intensidade de campo eletromagnético (E) em escala logarítmica para partículas isoladas e agregados com espaçamento de 2 nm.....	16
Figura 12: Esquema de obtenção dos filmes condutores do compósito grafeno-AgNPs.....	22
Figura 13: Esquema de obtenção dos filmes compósitos utilizando o método de <i>self-assembly</i>	23
Figura 14: Representação esquemática da obtenção das espécies de grafeno.....	28
Figura 15: Ilustração representativa da síntese dos filmes de nanocompósitos e posterior deposição dos mesmos no substrato.....	30
Figura 16: Esquema de síntese dos filmes de nanocompósitos utilizando a rota 2.....	32
Figura 17: Imagens fotográficas de todas as amostras obtidas sobre substratos de vidro, a partir de diferentes matrizes de carbono (GO e rGO).....	37
Figura 18: Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos a partir GO (A) e do rGO (B).....	39
Figura 19: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes compósitos obtidos a partir do GO (A) e do rGO (B) sobre substratos de quartzo.....	40
Figura 20: Análise termogravimétrica das amostras obtidas a partir do GO (A) e do rGO (B).....	42
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes compósitos preparados a partir do GO.....	45
Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes compósitos preparados a partir do rGO.....	46

Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes preparados a partir do GO sobre substratos de SiO_2	48
Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes preparados a partir do rGO sobre substratos de SiO_2	49
Figura 25: Imagens de MEV das amostras rGO1/AgNPs-1/2 (esquerda) e rGO2/AgNPs-1/2 (direita).....	50
Figura 26: Espectros Raman dos compósitos obtidos a partir do GO (A) e do rGO (B).....	52
Figura 27: Gráfico do diâmetro da interface vs espessura da amostra rGO2/AgNPs-1/2.....	53
Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra rGO2/AgNPs-1/2 sintetizadas em balão de 50 mL (esquerda) e 500 mL (direita).....	54
Figura 29: Difratoograma de raios X da amostra Gr/AgNPs obtida com HClO_4 , com detalhe no pico $38,1^\circ$	57
Figura 30: Difratoograma de raios X do precipitado formado pela reação do HClO_4 , Mg^0 e AgNO_3	58
Figura 31: Difratoograma de raios X da amostra Gr/AgNPs obtidas com HClO_4 após lavagem com NH_4OH	59
Figura 32: Difratoograma de raios X do grafite sobre o papel e sobre as fitas de magnésio, e no detalhe à direita somente o pico (002) do grafite.....	60
Figura 33: Imagens fotográficas dos compósitos GrMg, Gr/AgNPs-a, Gr/AgNPs-b e Gr/AgNPs-c.....	61
Figura 34: Difratoogramas de raios X das amostras GrMg, Gr/AgNPs-a, Gr/AgNPs-b, Gr/AgNPs-c, e o detalhe dos difratogramas das amostras com prata para melhor visualização do pico em $38,1^\circ$	62

Figura 35: Espectros UV-Vis das amostras GrMg, Gr/AgNPs-a, Gr/AgNPs-b e Gr/AgNPs-c.....	63
Figura 36: Espectros Raman da amostra de grafite e dos filmes de GrMg, Gr/AgNPs-a, Gr/AgNPs-b e Gr/AgNPs-c, utilizando laser verde ($\lambda = 514$ nm).....	64
Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras GrMg, Gr/AgNPs-a, Gr/AgNPs-b e Gr/AgNPs-c.....	65
Figura 38: Imagens MET do filme de GrMg (a-d).....	66
Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras GrMg, Gr/AgNPs-a, Gr/AgNPs-b e Gr/AgNPs-c.....	67
Figura 40: Imagens de microscopia de força atômica, (a) da amostra GrMg de forma geral, (b-f) folhas isoladas juntamente com as linhas de varredura	68
Figura 41: Ilustração da molécula de 4-aminotiofenol.....	70
Figura 42: Espectro Raman do 4-ATP (a) no estado sólido e (b) em solução 1×10^{-2} mol L ⁻¹ gotejada sobre substrato de vidro.....	71
Figura 43: Espectros Raman de 30 μ L de solução 1×10^{-3} mol L ⁻¹ de 4-ATP gotejado sobre os filmes obtidos, (A) rota 1 usando GO, (B) rota 1 usando rGO e (C) rota 2 (mecanoquímico).....	71
Figura 44: Espectros Raman de 30 μ L de solução do 4-ATP com diferentes concentrações (1×10^{-3} - 1×10^{-7} mol L ⁻¹) gotejado sobre os filmes: rGO1/AgNPs-1/5, rGO2/AgNPs-1/2 e Gr/AgNPs-c.....	74
Figura 45: Imagem de MET da amostra rGO2/AgNPs-1/2, setas em vermelho indicando a presença de <i>hot-spots</i>	76
Figura 46: Espectros SERS do 4-ATP (1×10^{-4} mol L ⁻¹) gotejado no filme rGO/AgNPs-1/2 sintetizado no balão de 50 mL e 500 mL.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições experimentais para a síntese dos compósitos.....	30
Tabela 2: Espessura, rugosidade e transmitância (550 nm) dos filmes de rGOs e dos compósitos.....	38
Tabela 3: Largura à meia altura do pico (111) e tamanho médio dos cristalitos da prata de todos os nanocompósitos.....	40
Tabela 4: Sumário das informações obtidas das curvas de TGA dos precursores e nanocompósitos.....	44
Tabela 5: Dados de espessura e transmitância dos filmes.....	54
Tabela 6: Atribuições das bandas do 4-ATP presentes nos espectros Raman.....	73
Tabela 7: Dados comparativos da literatura de nanocompósitos aplicados em SERS.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs – Nanopartículas de Prata

AuNPs- Nanopartículas de Ouro

AFM – Atomic force microscopy (Microscopia de força atômica)

4-ATP – 4-aminotiofenol

CTAB - Brometo de cetil trimetil amônio

CV- Corante violeta de metila

CVD- Deposição química a vapor

EF – Enhanced factor (fator de intensificação)

ITO - Finos de óxido de Índio dopado com estanho

NMP - N-metil-2-pirrolidona

NTCs- Nanotubos de Carbono

NPs – Nanopartículas metálicas

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

GO – Óxido de grafeno

GrO- Óxido de grafite

PEI – Polietilenoimina

PET - Politereftalato de etileno

PDDA - Poli-cloreto de dialildimetilamônio

rGO- Óxido de grafeno reduzido

4-MPy - 4-mercaptopiridina

SERS – Surface Enhanced Raman Scattering (Espalhamento Raman intensificado por superfície)

TETA - *N-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine triacetic acid sodium salt*

TNT – Trinitrotolueno

u.a. – unidade arbitrária

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 GRAFENO.....	1
1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	10
1.3 EFEITO SERS.....	14
1.3.1 Mecanismo Eletromagnético	15
1.3.2 Mecanismo Molecular ou Químico.....	16
1.4 NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/NPs DE PRATA.....	20
2. OBJETIVOS.....	26
3. EXPERIMENTAL	27
3.1 ROTA 1.....	27
3.1.1 Síntese do óxido de grafite (Gr-O).....	27
3.1.2 Preparação da dispersão de óxido de grafeno (GO)	28
3.1.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)	28
3.1.4 Síntese dos filmes compósitos rGO/AgNPs	29
3.2 ROTA 2.....	31
3.2.1 Preparações dos filmes compósitos Gr/AgNPs	31
3.3 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	32
3.4 MEDIDAS DE SERS.....	33
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
3.5.1 Difractometria de raios X	33
3.5.2 Espectroscopia Raman.....	34

3.5.3	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	34
3.5.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	34
3.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.5.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
3.5.7	Espessura e Rugosidade dos Filmes	34
3.5.8	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	ROTA 1: NANOCOMPÓSITOS rGO/AgNPs.....	36
4.2	ROTA 2: NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS PELO MÉTODO MECANOQUÍMICO (Gr/AgNPs)	54
4.3	MEDIDAS DE INTENSIFICAÇÃO SERS.....	69
5.	CONCLUSÕES.....	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	ANEXOS.....	102

1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados são materiais que apresentam ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (10^{-9} m). Quando materiais adquirem esta escala de tamanho, apresentam novas propriedades, as quais não são observáveis em materiais de dimensões micro ou macroscópicas. Tais propriedades podem ser: óticas; elétricas; catalíticas; entre outras, e somente se manifestam a partir de um determinado tamanho crítico, característico de cada material, sendo que abaixo dele as propriedades dependem também da forma das partículas que o constituem.^[1-2]

Dentre os diversos nanomateriais estudados atualmente, podemos citar nanotubos de carbono (NTCs), grafeno, nanopartículas (NPs) metálicas, nanopartículas de óxidos de metais de transição, etc. Dentre as mais recentes aplicações dos nanomateriais destacam-se melhorar a eficiência de dispositivos para geração de energias alternativas (células a combustível, dispositivos fotovoltaicos),^[3-4] em catalisadores,^[5] sensores,^[6-9] compósitos,^[10-11] etc.^[12-13]

Este trabalho descreve a obtenção de nanocompósitos constituídos por grafeno e nanopartículas de prata. Uma descrição de cada um desses materiais será feita de forma específica a seguir.

1.1 GRAFENO

Os materiais que são constituídos unicamente por carbono apresentam diferentes estruturas, com uma grande variedade de propriedades físicas. Dependendo da natureza da ligação entre os átomos de carbono adjacentes, podem ser geradas estruturas distintas com propriedades inteiramente diferentes, como é o caso do grafite e do diamante. No primeiro material ocorre uma hibridização sp^2 , e esse é um material macio, de coloração cinza e é um bom condutor de calor e eletricidade. No segundo material a hibridização é sp^3 , é um material duro e transparente, isolante elétrico e térmico.

Os materiais constituídos apenas por átomos de carbono, que têm sido muito estudados nos últimos anos, são os fulerenos, os nanotubos de carbono, o grafeno, o grafite e o diamante.^[14-15] Na Figura 1 estão presentes representações esquemáticas das estruturas desses materiais.

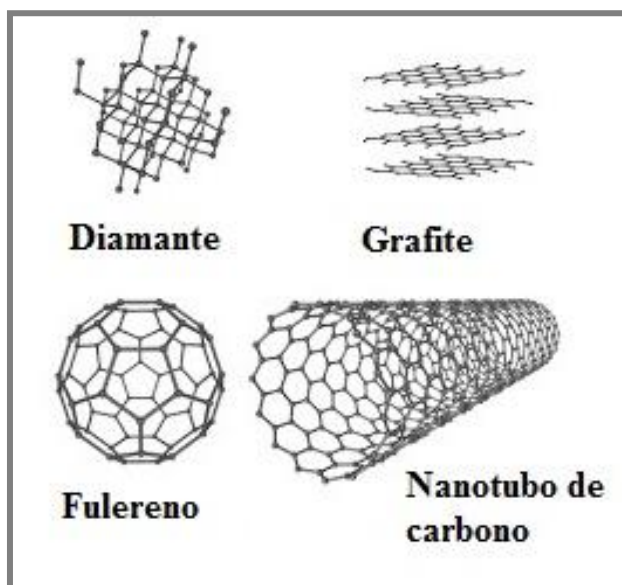


Figura 1: Representação esquemática das diferentes estruturas de carbono (adaptado de Zarbin et al).^[16]

Dentre todos esses alótropos do carbono citados acima, o mais recente, e o que tem sido exaustivamente estudado nos últimos anos é o grafeno, que está esquematicamente representado na Figura 2. Este alótropo é formado por uma folha monoatômica constituída por átomos de carbono com hibridização sp^2 em uma rede hexagonal bi-dimensional (2D).^[17] O grafeno apresenta anéis hexagonais onde os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações σ . Os orbitais p puros são responsáveis por um sistema π deslocalizado, e os elétrons desses orbitais, estão ligados fracamente aos átomos de carbono, e dessa forma podem se locomover facilmente na rede cristalina, sendo os responsáveis pela maior parte das propriedades eletrônicas desse material.^[18-19]

O grafeno pode ser considerado a “matriz de construção” para outros alótropos de carbono: sua folha pode ser recortada e embrulhada para formar a estrutura esférica dos fulerenos, enrolada para formar os nanotubos de carbono ou empilhada com outras folhas por interações de van der Waals para formar a estrutura do grafite (Figura 2).

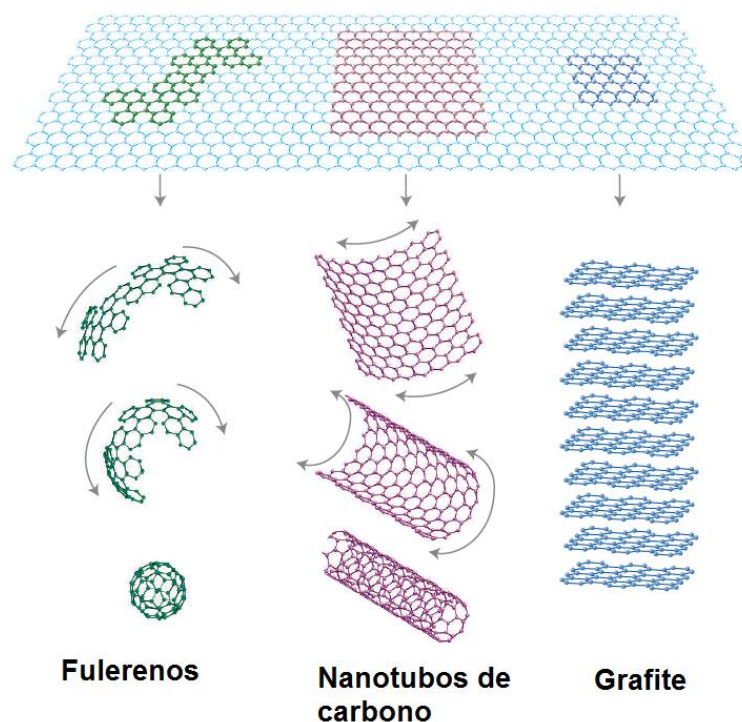


Figura 2: Representação esquemática de uma folha de grafeno como matriz para formação de outros materiais de carbono (adaptado de Geim et al)^[14]

A representação da estrutura de bandas do grafeno está apresentada na Figura 3. Como existem dois elétrons π por célula unitária, a banda de valência está ocupada e dessa forma o nível de Fermi passa pelo topo dessa banda, no ponto K conhecido como ponto de Dirac. Como pode ser visto na Figura 3, as bandas de valência e condução se tocam no ponto K, onde a densidade de estados é nula, fazendo dessa forma com que o grafeno seja considerado um semicondutor de *gap* nulo.^[18]

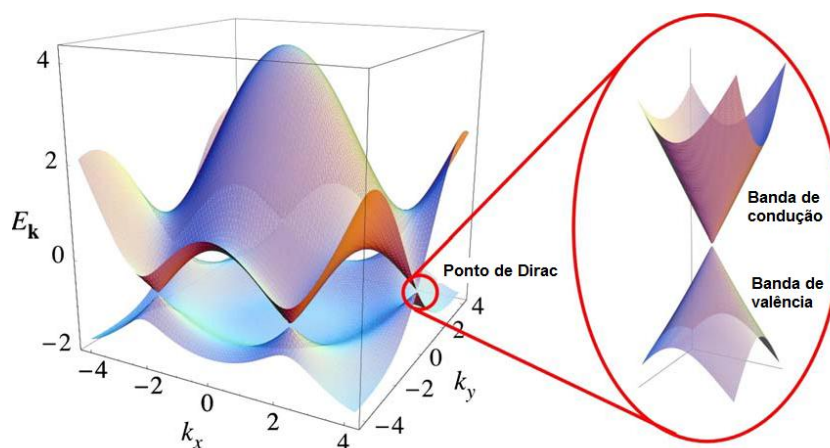


Figura 3: Representação esquemática da estrutura de bandas do grafeno (adaptado de Castro Neto et al)^[18]

As propriedades únicas que o grafeno apresenta, como alta mobilidade de cargas, alta condutividade térmica, alta resistência mecânica e transmitância extremamente elevada,^[20] proporcionam a esse material um grande potencial para novas aplicações em diferentes áreas, como em energia, catálise, biotecnologia, sensores e na formação de compósitos.^[21-23]

Apesar de ser estudado por cientistas teóricos há vários anos, o grafeno foi observado experimentalmente somente em 2004 pelos pesquisadores da Universidade de Manchester, André Geim e Konstantin Novoselov.^[23] Esse material foi isolado através de “*peeling*” (ou micro-clivagem mecânica) do grafite, onde foi utilizada uma fita adesiva para separar as folhas do grafeno presentes no grafite de modo gradual, o que rendeu aos pesquisadores o Prêmio Nobel de Física de 2010. Dessa forma, ficou comprovado que um cristal bidimensional como o grafeno pode existir no estado livre e que não é termodinamicamente instável, como era inicialmente considerado. O grafeno foi identificado devido a um efeito ótico gerado na superfície de um substrato de Si/SiO₂, permitindo dessa forma a sua visualização utilizando um microscópio ótico,^[24] como representado na Figura 4.

Com o aumento nas pesquisas relacionadas ao grafeno, diversas rotas têm sido desenvolvidas para a obtenção deste material, buscando uma qualidade cada vez melhor para aplicação e desenvolvimento de novas tecnologias.

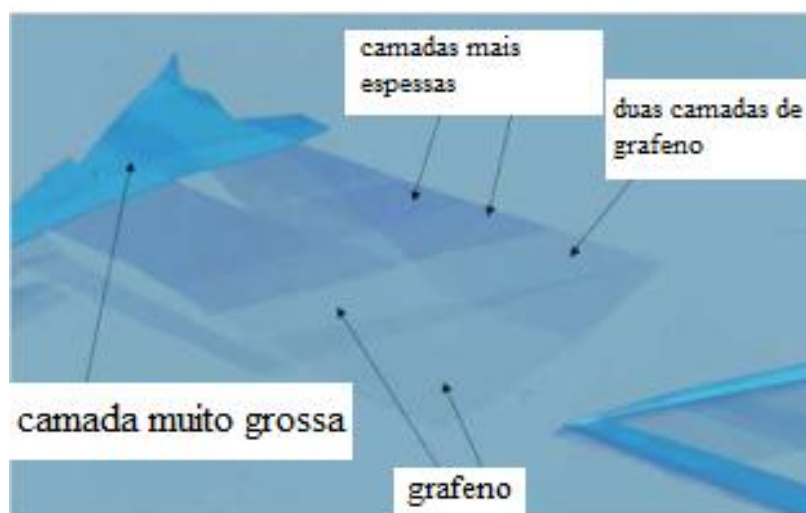


Figura 4: Imagem de grafeno obtida com um microscópio ótico (adaptado de Geim et al).^[24]

Os métodos de síntese orgânica para obtenção do grafeno proporcionam o crescimento de amostras através de precursores moleculares orgânicos, permitindo um crescimento controlado das folhas de grafeno.^[25-26] Outro método bastante utilizado são os baseados na deposição química em fase de vapor (CVD), utilizando como substratos folhas de Cu, Ni, Fe, entre outros. O desafio maior nesse método é a obtenção de um bom controle na espessura, e o impedimento da formação de outras formas de carbono.^[27] O grafeno pode ser obtido também através de crescimento epitaxial de folhas de grafeno em carbeto metálicos por sublimação.^[28-30] O número de camadas pode ser controlado, limitando o tempo ou a temperatura do tratamento de aquecimento. O grafeno assim obtido pode alcançar centímetros de comprimento, permitindo dessa forma a fabricação de grafeno com grande área.^[28-30]

É possível obter grafeno também através da abertura ou rompimento das paredes dos nanotubos, rota conhecida na literatura como “*unzipping*”. Esse método produz amostras de grafeno de tamanho pequeno e de qualidade e homogeneidade razoável, visto que essas características dependem das características do nanotubo de carbono utilizado.^[31-32]

Outra técnica recentemente descrita para a obtenção de grafeno é a esfoliação do grafite em solventes. Essa técnica consiste em esfoliar o grafite com o auxílio de ultrassom, utilizando solventes específicos que propiciam a separação das folhas do grafeno contidas no grafite, sem a necessidade das etapas de oxidação e redução, obtendo-se dispersões estáveis de folhas de grafeno de uma ou mais camadas. Esse método também proporciona a obtenção de folhas de grafeno bastante homogêneas e com poucos defeitos.^[33] Entretanto os solventes utilizados possuem elevados pontos de ebulição, e não são removidos facilmente da amostra.

O método para obtenção de grafeno mais utilizado nos últimos anos, principalmente para preparação de compósitos, é utilizando a esfoliação química do grafite *bulk*, devido à possibilidade de obtenção de grande quantidade do material. Para isso, a amostra de grafite é inicialmente oxidada, de forma que as folhas de grafeno fiquem separadas por grupamentos funcionais.^[34-35] Esse método de obtenção de grafeno, ou óxido de grafeno reduzido (nomenclatura mais comumente utilizada para esse material - rGO) é dividida em três etapas:

I - oxidação do grafite: o grafite primeiramente é oxidado através de métodos químicos, obtendo-se o grafite oxidado (Gr-O); átomos de carbono sp^2 são convertidos a sp^3 , e grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas, são adicionados à estrutura. A presença desses grupos funcionais nas camadas de grafite acarreta em um aumento na distância interplanar entre as lamelas, levando a uma diminuição das forças de van der Waals. O método mais utilizado nessa etapa é denominado método de Hummers Offeman,^[36] que consiste no uso do permanganato de potássio ($KMnO_4$) como oxidante e ácido sulfúrico (H_2SO_4) como acidificante. Existem na literatura diversas variações desse método, utilizando outros oxidantes e acidificantes;^[37-38]

II - esfoliação do óxido de grafite: a modificação química das folhas de grafite para gerar o Gr-O diminui a interação interplanar que mantém o empilhamento das folhas. Dessa forma, mediante uma fonte energética, é possível obter a separação das folhas, gerando folhas individuais conhecidas como óxido de grafeno (GO). Com base nisso, para obtenção do GO, o Gr-O disperso em solventes adequados é submetido à agitação mecânica ou banho de ultrassom. Normalmente o recurso mais utilizado é o ultrassom, pois permite uma clivagem mais rápida. No entanto, provoca maiores danos estruturais nas folhas do GO, obtendo-se larga distribuição de tamanhos e defeitos. É importante ressaltar que o próprio processo de oxidação do grafite já leva à quebra da estrutura grafítica em pequenos pedaços, gerando defeitos na estrutura;^[39]

III- redução química do óxido de grafeno: a redução do óxido de grafeno é realizada utilizando agentes redutores, como por exemplo solução de hidrazina, borohidreto de sódio ou etilenoglicol, resultando em grafeno, ou rGO. Nesta rota de obtenção, o grafeno apresenta um número maior de defeitos em sua estrutura, comparado a outras rotas.^[35,37,40-42] A Figura 5 ilustra esquematicamente todas as etapas descritas anteriormente.

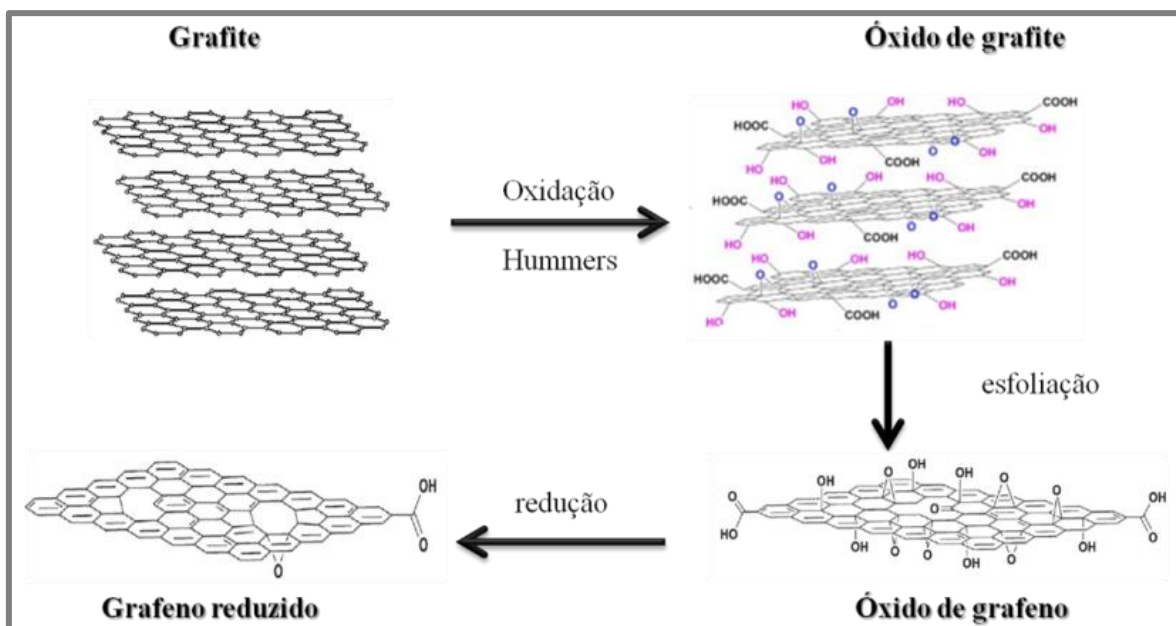


Figura 5: Esquema da obtenção de grafeno através da oxidação do grafite *bulk*.^[16]

Como mencionado anteriormente, o rGO obtido através da esfoliação química do grafite *bulk* apresenta um grande número de defeitos. Dessa forma ao invés de se obter uma única e grande folha de grafeno, o produto final é uma folha contendo “ilhas” de grafeno. Esses defeitos podem ser atribuídos à redução incompleta de todos os grupos oxigenados presentes no óxido de grafeno; à indução de defeitos do tipo Stone-Wales (indução de estruturas pentagonais e heptagonais no retículo);^[43] além de uma grande contribuição de efeitos de borda, maximizados devido à diminuição no tamanho das folhas de grafeno. Loh e colaboradores^[44] observaram esses defeitos na estrutura do grafeno através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que está ilustrado na Figura 6.

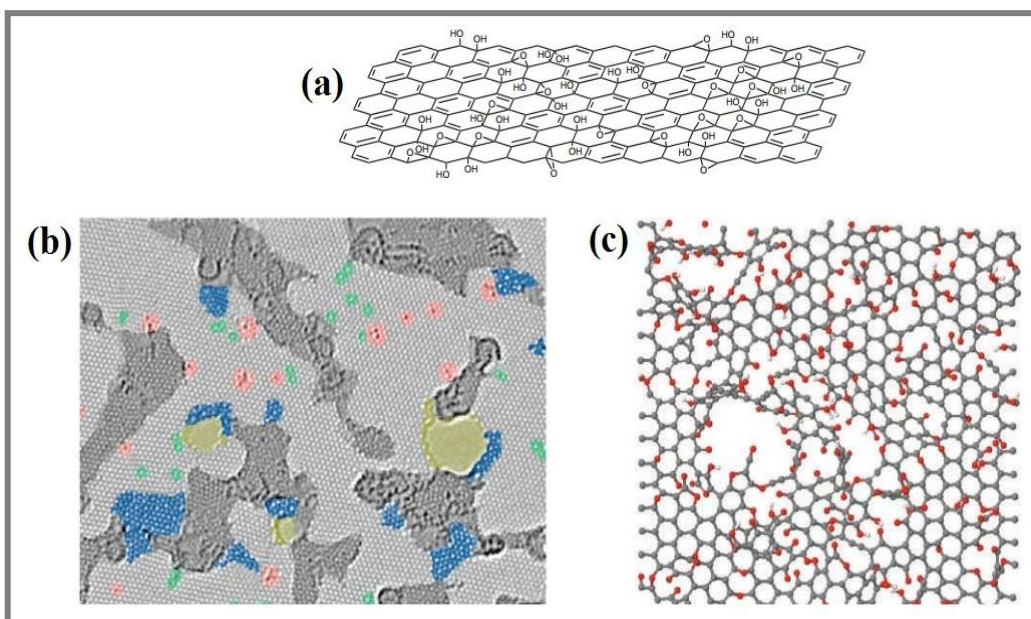


Figura 6: (a) Estrutura química de uma única folha de GO, (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma folha de rGO, com as seguintes legendas de cores: cinza escuro para regiões contaminadas; azul para rede de carbono desordenado ou defeitos topológicos; vermelho para substituições; verde para defeitos topológicos isolados; amarelo para buracos e recstituições de ponta; (c) modelo atômico ilustrando esquematicamente a desordem no plano basal do rGO, constituídos de buracos, defeitos topológicos e grupos oxigenados remanescentes (adaptado de Loh et al).^[44]

Esta desvantagem (presença de defeitos), porém, não é prejudicial para uma série de aplicações do grafeno, e é compensada pelo fato de que uma quantidade considerável de material pode ser formada, e em dispersões estáveis, o que propicia uma gama enorme de possibilidade de aplicações, principalmente em compósitos.

Recentemente nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR) desenvolveu uma rota inédita de obtenção de grafeno, pelo método chamado de mecanoquímico.^[45] O método consiste na produção de grafeno na forma de filme fino, no qual tanto a síntese do grafeno quanto a formação do filme são realizados em uma única etapa. De forma resumida, porções de grafite são friccionadas sobre uma folha de papel. Em seguida fitas de magnésio são friccionadas sobre esse grafite, obtendo-se fitas de magnésio com grafite em sua superfície. Essas fitas são adicionadas em um sistema bifásico (solução aquosa ácida/tolueno) em banho de

ultrassom. Após certo tempo de sonicação esse sistema é colocado sob agitação magnética, e após alguns minutos obtém-se um filme automontável na interface líquido/líquido. A Figura 7 apresenta uma representação esquemática deste processo e uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do grafeno obtido.

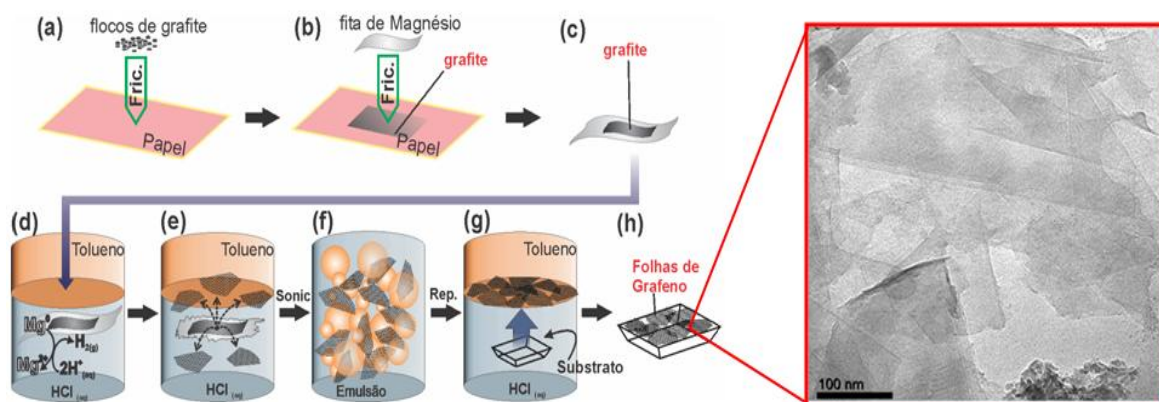


Figura 7: Representação esquemática juntamente com imagem de MET do filme de grafeno obtidos através da rota mecanoquímica (adaptado de Salvatierra et al).^[45]

Atualmente tem-se desenvolvido vários dispositivos e sistemas com o rGO e GO. O tem sido bastante utilizado como eletrodos de baterias, capacitores de dupla camada, células a combustível e células solares.^[46-47] Outra aplicação do GO e rGO é como bactericida, e devido ao seu baixo custo na produção, pode ser facilmente produzido em grande escala podendo por exemplo ser uma alternativa na fabricação de embalagens bactericidas para alimentos.^[48]

O rGO e o GO podem ser facilmente misturados a diversos outros materiais (polímeros, nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, etc) para formação de compósitos. O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único, com propriedades superiores às dos componentes unitários. Um compósito muito interessante é formado por GO ou rGO e NPs metálicas, como será abordado adiante.

1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

NPs metálicas apresentam propriedades físicas e químicas novas ou melhoradas em relação ao material *bulk*, dependentes do seu tamanho e forma. NPs metálicas apresentam uma diminuição da densidade de estados eletrônicos quando comparado com o sólido estendido, modificando assim as suas propriedades eletrônicas.^[49-50]

Outra propriedade relacionada à diminuição do tamanho das partículas é o aumento da sua área superficial. Quando uma partícula está em tamanho nanométrico, uma grande proporção de seus átomos é encontrada na sua superfície.^[51] Então, a razão superfície/volume aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (Figura 8), fato que afeta tanto as propriedades das partículas isoladas quanto sua interação com outros sistemas. Os átomos na superfície das NPs têm menor número de átomos vizinhos coordenados, sendo portanto menos estáveis termodinamicamente, apresentando elevada energia superficial, e consequentemente mais susceptíveis a formar ligações.^[50, 52-53]

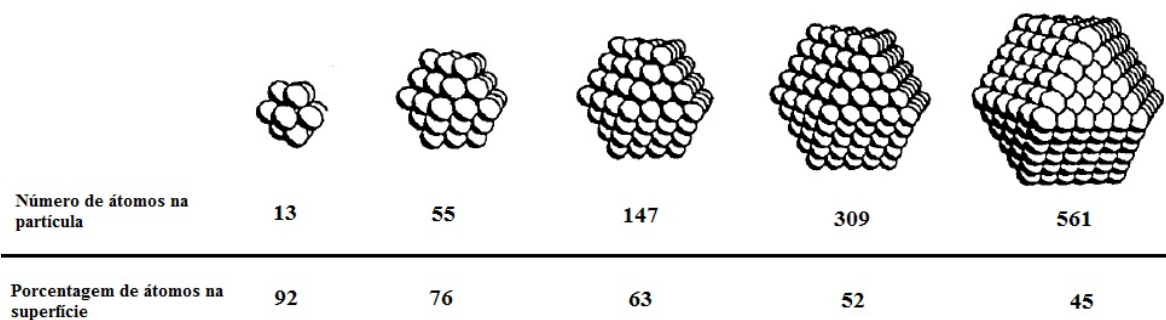


Figura 8: Ilustração da porcentagem de átomos na superfície da partícula com o aumento da partícula (adaptado de Xia et al).^[53]

As NPs podem ser sintetizadas por métodos químicos baseados na redução de íons metálicos ou decomposição de precursores para a formação de átomos, e este é o método mais empregado por permitir a geração de NPs com distribuição de tamanho mais estreita com tamanho controlado. Isto confere maior controle das propriedades das nanopartículas. Métodos físicos, em que um

material em maior escala é manipulado até chegar na escala desejada, também são corriqueiramente utilizados para a preparação de NPs.^[54-55]

NPs são termodinamicamente instáveis e têm a tendência natural de se agregar e crescer para minimizar a área total e diminuir a tensão superficial do sistema. Dessa forma essa agregação pode ocorrer durante a fase de síntese, secagem ou processos posteriores a essas etapas. Devido a isso, o uso de estabilizantes para evitar o crescimento se faz imprescindível. Esta estabilização pode ser feita por meio de interação eletrostática ou estabilização estérica, nas quais, respectivamente, (i) a estabilização ocorre pela adsorção de íons à superfície das NPs, provocando uma repulsão eletrostática entre as partículas, e (ii) a presença de moléculas grandes ligadas à superfície das NPs previne a agregação das mesmas. Ainda em alguns casos, estabilizantes podem combinar os dois efeitos, originando a estabilização eletroestérica. A Figura 9 ilustra esquematicamente os três mecanismos de estabilização citados.

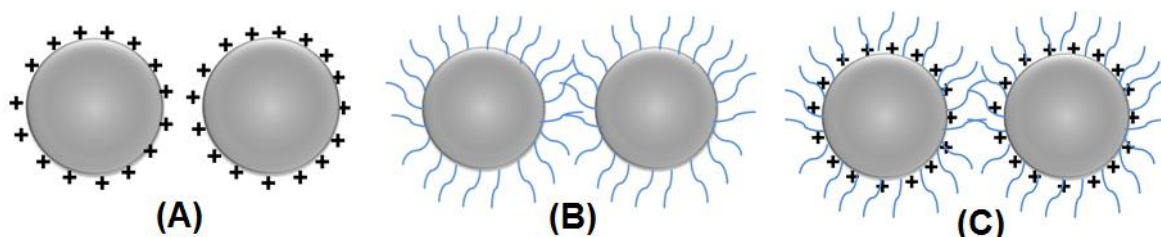


Figura 9: Exemplos de mecanismos de estabilização de nanopartículas: (A) estabilização por cargas; (B) estabilização por efeito estérico e (C) estabilização eletroestérica.

NPs de metais nobres (Ag, Cu e Au) possuem uma característica marcante que é a forte coloração da solução, que se deve a processos de absorção e/ou espalhamento da luz incidente em faixas de comprimentos de onda específicos, dependente do tamanho, forma e vizinhança química das NPs.^[56]

Para uma partícula esférica muito menor que o comprimento de onda da luz visível, uma oscilação coletiva dos elétrons de condução pode ser induzida pela absorção de radiação eletromagnética, de maneira que todos os elétrons confinados ficam simultaneamente submetidos ao mesmo campo. No espectro de absorção, a banda relacionada a este processo recebe o nome de banda plasmon.^[57-58] Essa banda tem uma forte dependência com algumas

características das nanopartículas, como a forma e o tamanho, bem como do ambiente químico no qual essas NPs estão inseridas. A relação entre a posição do espectro de absorção e o tamanho das NPs, em geral, é o deslocamento para menores energias com o aumento do tamanho.^[54] As NPs que não são esféricas apresentam mais de uma banda plasmon. As NPs na forma de bastões, por exemplo, apresentam uma ressonância longitudinal e outra transversal, e dessa forma seu espectro de absorção apresenta duas bandas com valores distintos.^[57, 59-60] A Figura 10(A) apresenta uma representação esquemática da origem da banda plasmon em NPs esféricas e em NPs na forma de bastões, e na Figura 10(B) está representado uma imagem da relação entre o tamanho, forma e quantidade de NPs com suas propriedades óticas.

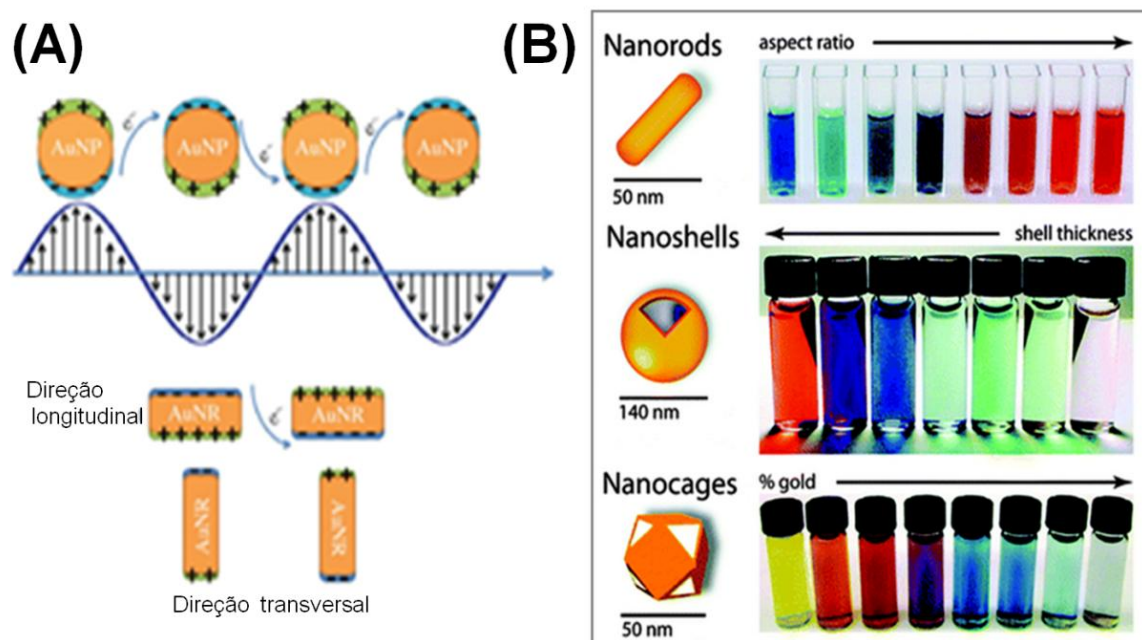


Figura 10: (A) Representação esquemática da origem da banda plasmon em nanopartículas na forma de esferas e de bastões (adaptado de Yasun et al).^[61] (B) figura ilustrativa da relação entre forma, tamanho e composição e suas propriedades óticas de NPs metálicas de ouro na forma de *nanorods*, *nanoshells* e *nanocages* (adaptado de Motl et al).^[62]

Dentre as NPs metálicas, a prata é uma das mais estudadas, visando o desenvolvimento de novas metodologias de preparação, ou na preparação de novos compósitos, na tentativa de abranger uma gama maior de aplicações, pois

a prata apresenta excelente condutividade, estabilidade e atividades catalítica e bactericida.^[63-67]

Na literatura existem diversos métodos de síntese de NPs de prata. Majoritariamente as reações descritas usam nitrato de prata como material de partida, que pode ser reduzido por alcoóis, carboidratos, ácido ascórbico, borohidreto de sódio, hidrazina, etc, na presença ou ausência de estabilizantes.

Os métodos de redução podem variar quanto ao tipo de agente redutor como quanto à sua quantidade e concentração, assim como variações na temperatura de reação, velocidade de agitação, e também o tempo de redução. A influência de diferentes parâmetros experimentais nas propriedades de NPs de prata foi estudado em nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR), onde se demonstrou que pequenas variações na quantidade de estabilizante, velocidade e ordem de adição dos reagentes, acarreta em AgNPs estabilizadas com dodecanotiol com tamanho médio diferentes e estruturas distintas.^[68]

Dawn e colaboradores,^[69] utilizaram um polímero orgânico (poli(o-metoxilamina) para concomitantemente reduzir os cátions Ag^+ e estabilizar as AgNPs formadas, sem a necessidade de outros redutores e estabilizantes. Parâmetros como variação na quantidade de polímero e tempo de reação foram testados e devido a isso obtiveram NPs com tamanhos e propriedades distintas.

Com ajustes no tempo, temperatura de reação e quantidade de acetato de prata adicionado, Tang e colaboradores^[64] sintetizaram AgNPs esféricas estabilizadas por dodecanotiol com tamanho monodisperso.

No trabalho de Singh e colaboradores^[70] a influência do pH foi testada, e foi utilizado a glicose como redutor e o amido como estabilizante. As AgNPs obtidas com diferentes valores de pH apresentaram valores distintos de absorção nos espectros de UV-Vis (banda plasmon), que foi explicado em termos de tamanho e distribuição de tamanho das NPs.

As NPs de prata também têm sido bastante utilizadas como substrato para intensificação do espalhamento Raman por superfície (SERS, *surface enhanced Raman scattering*),^[71-72] e apresentam grandes vantagens comparado aos demais substratos: são fáceis de sintetizar, com baixo custo, e podem ser facilmente caracterizadas por espectroscopia UV-Vis.

1.3 EFEITO SERS

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza uma fonte monocromática de luz (lasers com excitação no ultravioleta, no visível e no infravermelho próximo), e consiste em uma técnica baseada no espalhamento inelástico de fótons ao incidir sobre o material a ser estudado, sendo que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada está relacionada a uma transição vibracional da espécie estudada. Essa informação vibracional permite estudar como os átomos estão ligados, saber sobre geometria molecular, como as espécies químicas estão interagindo entre si e/ou com o ambiente químico.^[73] A espectroscopia Raman foi observada experimentalmente em 1928 pelo físico Chandrasekhara Venkata Raman^[74] e por isso recebeu o nome de efeito Raman.

Essa técnica espectroscópica permite análises de vibrações em regiões de números de onda baixos, possibilita fazer análises de amostras *in-situ* e também o uso de soluções aquosas. Mas, apresenta uma desvantagem, que é a baixa seção de choque, o que torna esta espectroscopia ineficaz para detecção de espécies em sistemas muito diluídos.

Nos anos 1970 foi descoberto casualmente por Fleischmann e colaboradores,^[75] o efeito de intensificação do espalhamento Raman por meio de superfície (SERS). Nesse trabalho, os autores estudavam a piridina adsorvida em eletrodo de prata, e após alguns procedimentos experimentais, obtiveram espectros Raman da piridina com alta relação sinal/ruído. Este resultado, juntamente com outros trabalhos relatados posteriormente^[76-77] evidenciava o poder de usar essa técnica para observar baixas concentrações de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas com uma certa rugosidade.

A intensificação SERS ocorre apenas em superfícies metálicas com algumas características específicas. A rugosidade superficial e elevada dispersão de tamanho dos metais são algumas das condições necessárias para que a superfície seja SERS-ativa. Existem outras formas de preparar os substratos para utilizar em SERS além de eletrodos metálicos, como por exemplo na forma de filmes finos de nanopartículas metálicas ou na forma de colóides.

Existem dois modelos os quais tentam explicar o mecanismo que é responsável pelo aparecimento do efeito SERS: o molecular (ou químico) e o eletromagnético.

1.3.1 Mecanismo Eletromagnético

O mecanismo eletromagnético leva em consideração a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal, devido à ressonância com o plasmon da superfície metálica. O plasmon de superfície gera um alto campo de energia na superfície metálica, que decai em distâncias muito grandes. Dessa forma esse mecanismo é válido tanto para moléculas adsorvidas quanto para moléculas separadas por uma pequena distância.^[78-79] Nesse mecanismo, o espectro SERS obtido deve ser semelhante àquele obtido da molécula em solução.

Quando duas ou mais nanopartículas metálicas estiverem separadas por uma determinada distância, um aumento extra da intensificação de sinal pode ocorrer pelo aprisionamento do adsorbato entre essas estruturas metálicas. Cálculos teóricos mostram que o campo localizado em região entre duas partículas metálicas é muito maior que em partículas sem interações, fazendo com que moléculas que estejam localizadas entre as partículas possam ter seu sinal Raman reforçado, quando comparado com moléculas localizadas próximo de partículas isoladas. Essas regiões entre duas partículas em que o plasmon está confinado em uma determinada distância, e devido a isso é mais intenso, são chamados na literatura como *hot-spot*, sendo que muitos trabalhos descrevem ser um fator crucial para se conseguir detectar uma única molécula.^[80-81]

A Figura 11 representa a diferença de intensidade do plasmon de superfície de partículas isoladas e de partículas próximas, onde as regiões vermelhas são os chamados *hot-spots*.

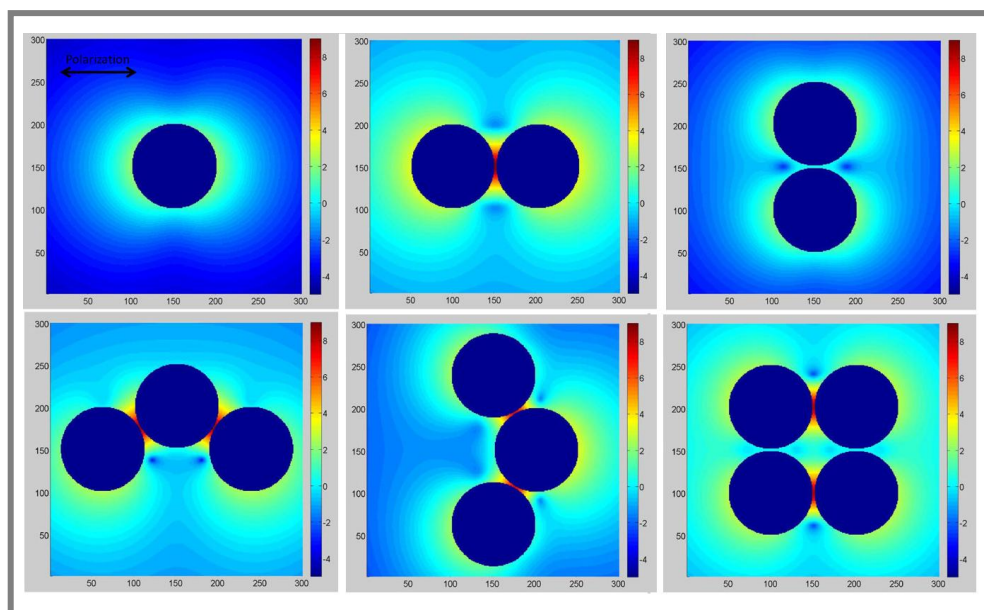


Figura 11: Cálculo da intensidade de campo eletromagnético (E) em escala logarítmica para partículas isoladas e agregados com espaçamento de 2 nm.^[81]

A intensificação eletromagnética pura pode ser considerada aproximadamente 10^4 vezes maior em relação ao sinal obtido por Raman convencional. Entretanto, o elevado fator de intensificação observado em diversos trabalhos, e variações significativas observadas nos espectros de algumas espécies (como surgimento e deslocamento de bandas), indicam a existência de outro mecanismo.

1.3.2 Mecanismo Molecular ou Químico

Enquanto no mecanismo eletromagnético a molécula pode estar distante da superfície por alguns nanômetros e continuar sendo influenciada, no mecanismo químico o contato com a superfície é imprescindível. Esse mecanismo baseia-se na ocorrência de transferência formal de carga entre a molécula e o metal, devido à formação de ligação química ou uma interação eletrostática. Dessa forma esse mecanismo assume que a adsorção de espécies moleculares em superfícies metálicas causa perturbações nos estados eletrônicos da molécula, alterando a distribuição energética dos níveis eletrônicos, o que resulta em espectros diferentes daqueles registrados em solução, seja por mudanças em intensidades relativas, deslocamento de frequências ou mesmo

pelo aparecimento de novas bandas. Isso acontece porque a transferência de carga metal-molécula acarreta em alterações no tensor de polarizabilidade da molécula adsorvida.^[82-83] Além disso, o mecanismo químico pode ser considerado um caso particular de efeito Raman ressonante, e pode apresentar uma dependência com o comprimento de onda da luz de excitação (laser). Assume-se que os estados eletrônicos da molécula adsorvida na superfície do metal não são afetados pela energia da radiação incidente, mas a energia do nível de Fermi tem forte dependência com essa. Sabendo-se disso, a transferência de carga pode ser induzida se a energia da radiação incidente estiver em ressonância com a energia de transição metal-absorbato. Dessa forma pode-se controlar o nível de Fermi mudando-se a energia do laser, levando a condições de ressonância e maiores intensificações do espectro.^[84]

Com o avanço de técnicas de manipulação de NPs, está sendo possível o desenvolvimento de substratos SERS com propriedades óticas e químicas ajustadas. Xu e colaboradores^[85] através da teoria eletromagnética e com a utilização de cálculos teóricos, observaram o campo eletromagnético ao redor de partículas de Ag e Au. Com esse efeito, somado à intensificação devido ao aprisionamento de uma molécula entre duas partículas metálicas, conseguiram observar um fator de intensificação de 10^{11} . Devido à elevada intensificação observada, foi associado aos *hot-spots* os responsáveis pela obtenção do espectro SERS de uma única molécula.

Hasell e colaboradores^[86] incorporaram AgNPs em matrizes poliméricas com controle de tamanho e quantidade de NPs. Os substratos apresentaram excelentes respostas de efeito SERS para 4-ATP e rodamina, com a vantagem de serem substratos mais flexíveis e baratos comparados com outros trabalhos.

No trabalho de Michaels e colaboradores,^[87] com o auxílio da microscopia de força atômica (AFM) foi possível mostrar que a detecção de uma única molécula de rodamina, em substrato com AgNPs, se deu em locais da amostra que apresentavam mais de uma partícula agregada (presença de *hot-spot*). Nesse trabalho também foi observado o efeito de Raman ressonante juntamente com a intensificação SERS, pois a Rodamina apresentou algumas bandas mais intensas com relação à outras dependendo do laser utilizado.

Tie e colaboradores^[88] sintetizaram AuNPs com diferentes formas, chamadas pelos autores de nanofios, nanofolhas e nanoflores. Todos os materiais

foram testados para SERS utilizando a molécula sonda 4-ATP, e a amostra que apresentou melhor resultado foi a que apresentou maior coalescência entre as NPs.

Em um recente trabalho de Kubackova e colaboradores^[89] foi reportada a detecção de pesticidas organoclorados usando SERS. Utilizando algumas otimizações nos substratos, como uso de diferentes metais (Ag ou Au), tipo de ligante molecular, funcionalização das NPs e energia de excitação do laser, detectaram concentração de 10^{-8} mol L⁻¹ de pesticida.

Adsorção de NPs em superfícies de vidro previamente funcionalizados é uma técnica bastante utilizada na preparação de substratos para aplicação em SERS. Nessa técnica consegue-se sintetizar as NPs com formas e tamanho controlados.^[90-92] Yang e colaboradores^[93], apresentaram resultados de detecção de biomoléculas em concentrações de 10^{-9} - 10^{-12} mol L⁻¹ usando substratos de nanopilares de silício recobertas por NPs de ouro de ~30 nm passivadas por aptâmeros (oligonucleótidos de cadeia curta, que se ligam especificamente às suas moléculas alvo com elevada afinidade).

Estruturas de sanduíches de monocamadas auto-organizáveis de AgNPs/4-ATP/AgNPs ou AuNPs/4-ATP/AgNPs foram sintetizadas por Yuling e colaboradores.^[94] Essas estruturas foram fabricadas sobre substrato de vidro previamente modificado com 3-mercaptopropil-trimetoxissilano. Esses materiais foram testados como substrato SERS e o maior fator de intensificação obtido foi de 10^7 .

Os trabalhos citados anteriormente são alguns exemplos que mostram que ajustes em alguns parâmetros de síntese de NPs podem levar à obtenção de substratos SERS que permitem a detecção de moléculas em concentrações muito baixas.

Além das NPs metálicas, os nanocompósitos envolvendo grafeno e óxido de grafeno com NPs metálicas estão sendo utilizados para aplicação como substrato SERS, obtendo-se resultados satisfatórios.^[95-101] Liu e colaboradores^[102] sintetizaram filmes de óxido de grafeno com NPs de Au e Ag, para amplificação de sinal Raman, utilizando como molécula alvo os corantes violeta de metila e amarantho e trifenilfosfina (PPh₃). Os autores detectaram concentrações de até 1 nmol L⁻¹ para PPh₃.

Utilizando método eletroquímico, Hu e colaboradores^[103] obtiveram compósito de grafeno com AuNPs depositados sobre PET, onde o tamanho das NPs foi controlado tanto pelo potencial aplicado como pelo tempo de reação. Os substratos mostraram uma alta sensibilidade de detecção de moléculas Rodamina B, com concentração na faixa de nmol L^{-1} .

Lee e colaboradores^[104] estudaram a dependência do número de folhas de grafeno com NPs de Ag e Au na intensificação SERS. Verificaram que amostras com grafeno de uma única camada apresentava maior intensificação de sinal Raman. Isso foi verificado através da intensificação da banda G do grafeno, a qual apresentou intensificações 24, 15 e 10 vezes maiores, para amostras de 1, 2 e 3 camadas respectivamente, comparado com a amostra sem NPs.

No trabalho de Li e colaboradores^[105] foi estudada a estabilidade das NPs protegidas por monocamadas de grafeno, em meio de exposição aeróbico, utilizando SERS. Os compósitos foram sintetizados com AgNPs e para realização dos testes foi utilizada como molécula alvo a Rodamina 6G. Os resultados indicaram que o grafeno ajudou na estabilidade das NPs, aumentando seu tempo para aplicação.

Filmes compósitos de grafeno e AuNPs para aplicação como substrato SERS foram obtidos por Du e colaboradores.^[106] Neste trabalho os autores conseguiram uma alta performance para sinal Raman, detectando baixas concentrações de Rodamina 6G e com fator de intensificação de 10^7 devido à presença de *hot-spots* na amostra.

Quian e colaboradores^[107] sintetizaram compósito de GO com AgNPs para aplicação em intensificação de sinal Raman (SERS), mas primeiramente modificaram a superfície do GO com trimetoxissilano para melhor adsorção das NPs. A molécula testada para SERS foi 4-mercaptopiridina (4-MPY) e os resultados mostraram que a melhor amostra apresentou um fator de intensificação de 5×10^7 .

No trabalho de Hsu^[108] para formação do compósito rGO e AgNPs foi utilizado microondas e L-arginina como redutor. O desempenho de intensificação para aplicação SERS dos compósitos foi examinado utilizando-se o 4-ATP. A concentração detectável foi de $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ com fator de intensificação de $1,27 \times 10^{10}$ para o compósito com NPs de maiores tamanhos.

Jiang e colaboradores^[109] sintetizaram compósitos rGO-AgNP modificados com CTAB para detecção SERS de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os resultados mostraram que o substrato rGO-AgNP/CTAB teve excelente desempenho SERS para os hidrocarbonetos. O limite observado para o pireno foi $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e para o perileno $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Neste trabalho, também variou-se a concentração de CTAB nos compósitos para avaliar o desempenho SERS.

Assim, é possível verificar o grande potencial existente para o uso de compósitos constituídos por rGO ou GO e NPs metálicas em estudos de intensificação por SERS para detecção de diferentes adsorbatos.

1.4 NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/NPs DE PRATA

Um dos nanocompósitos baseados em grafeno que tem sido bastante descrito na literatura é formado com AgNPs, visando a obtenção de propriedades físicas e químicas superiores às apresentadas nos materiais isolados. As novas propriedades dependem principalmente da interação entre as folhas de grafeno e as NPs.^[110-119] Uma forma de obtenção desses nanocompósitos é através da mistura entre o precursor metálico e o grafeno ou GO. Entretanto para melhorar a interação entre os dois materiais, autores optam por funcionalizar ou modificar a superfície das folhas de grafeno ou a superfície das NPs com diferentes estabilizantes.^[120-121] Um exemplo desse forma de obtenção é no trabalho de Kumar e colaboradores^[122] que para obter dispersões estáveis de grafeno com AgNPs, primeiramente funcionalizaram o GO com TETA (*N*-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine triacetic acid sodium salt) e após isso foi acrescentado o sal precursor das NPs e feita a redução. Esse compósito obtido foi aplicado como bactericida para a bactéria *E. coli* e como substrato para intensificação de sinal Raman (SERS).

Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando na funcionalização seletiva da superfície de GO e rGO para preparar nanocompósitos covalentemente ligados às NPs de prata. Um dos exemplos envolve a modificação dos grupos carboxílicos presentes nas folhas de GO com cisteamina através de ligações de amida. Os grupos tióis da cisteamina ligada nas folhas de GO atuaram como estabilizante

das AgNPs evitando a agregação das mesmas. Os resultados obtidos mostraram uma dependência entre o grau de funcionalização do GO com cisteamina e o tamanho e homogeneidade das NPs obtidas.^[123]

Na tentativa de melhorar a estabilidade e reduzir a citotoxicidade das AgNPs, no trabalho de Cai e colaboradores^[124] primeiramente foi realizada uma redução do GO modificado com PEI (polietilenoimina) obtendo-se PEI-rGO. Esse material então foi utilizado como substrato para ancorar as AgNPs. O material final obtido apresentou excelente solubilidade em água e menor citotoxicidade comparado com AgNPs isoladas.

Outra forma de obtenção desses nanocompósitos é utilizando uma única etapa de síntese, na qual são misturados dispersões de GO com solução do precursor das NPs e os dois são reduzidos ao mesmo tempo, utilizando diferentes redutores.^[125-128] Shen e colaboradores^[129] em uma única etapa de síntese obtiveram compósitos de grafeno com AgNPs para aplicação como bactericida. Para obtenção do compósito foram misturados a dispersão de GO com PDDA (poli-cloreto de dialildimetilamônio) que atuou como redutor e estabilizante. Após homogeneizados os reagentes, a mistura passou por um processo hidrotermal, obtendo-se o compósito.

Nanocompósito de AgNPs e grafeno foi obtido em uma única etapa de síntese no trabalho de Meng e colaboradores.^[130] Para a obtenção do material foi utilizado o método hidrotermal e como agente redutor a glucose. O nanocompósito apresentou elevada atividade catalítica para a fotodegradação da rodamina B com irradiação de luz visível.

A variedade de propriedades decorrentes do efeito sinérgico entre o grafeno e as NPs metálicas mostra-se interessante para diferentes aplicações como agentes bactericidas, sensores, em catálise, como substratos SERS, entre outros. Várias dessas aplicações podem ser maximizadas, otimizadas ou mesmo viabilizadas, se estes nanocompósitos puderem ser obtidos na forma de filmes finos, depositados sobre substratos adequados.

A preparação de nanocompósitos na forma de filmes finos pode ocorrer através de técnicas eletroquímicas, *layer-by-layer*, *spin-coating*, *dip-coating* com substratos previamente tratados. Entretanto, em todos os casos os nanocompósitos sintetizados estão previamente sólidos ou em dispersões, e precisam passar por tratamentos prévios, fazendo com que o processo de

obtenção do filme se torne demorado e com várias etapas de processamento.^[110, 131-135]

No trabalho de Hsiao e colaboradores^[136] filmes condutores de compósitos entre grafeno e AgNPs foram preparados utilizando-se a técnica de *dip-coating*. A Figura 12 apresenta um esquema da preparação dos filmes, envolvendo múltiplas etapas, onde primeiramente é preparado o filme de GO, que posteriormente é reduzido, seguido pela deposição das NPs previamente sintetizadas.

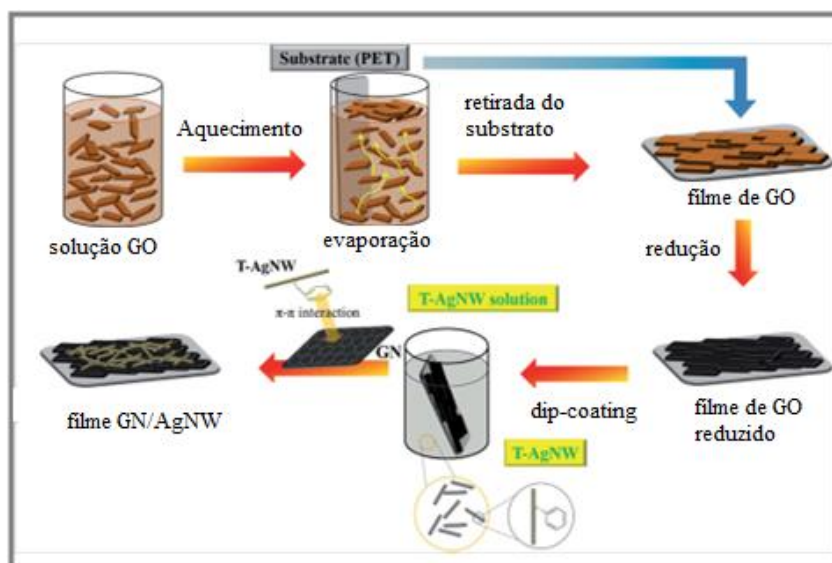


Figura 12: Esquema de obtenção dos filmes condutores do compósito grafeno-AgNPs (adaptado de Hsiao et al).^[136]

Zhou e colaboradores^[137] utilizaram a metodologia de *self-assembly* para obtenção dos filmes compósitos rGO/AgNPs. Na primeira camada as NPs foram depositadas, seguida pela camada de GO. Para a preparação dos filmes as AgNPs foram previamente sintetizadas através do método de redução em fase líquida, e o GO foi reduzido à rGO após a formação do filme, utilizando-se aquecimento. Na Figura 13 está apresentado um esquema das etapas para obtenção dos filmes.

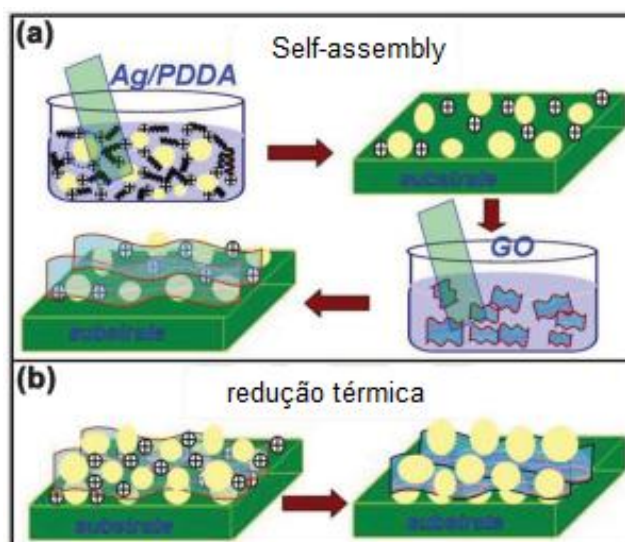


Figura 13: Esquema de obtenção dos filmes compósitos utilizando o método de *self-assembly*.^[137]

No trabalho de Dinh e colaboradores^[131] foram preparados filmes compósitos de rGO com AgNPs com alta condutividade e tamanhos diferentes de NPs, utilizando a técnica de *spin-coating*. Primeiramente o compósito foi obtido em banho de ultrassom, misturando-se a dispersão de GO com uma solução aquosa de AgNO_3 , utilizando como redutor a vitamina C, obtendo-se o compósito na forma de um sólido. Para a obtenção do filme, esse sólido foi disperso em N-metil-2-pirrolidona (NMP), e essa dispersão foi dispersada sobre vidro utilizando-se *spin-coating*. Para a redução do GO à rGO esse filme foi aquecido até 500°C em atmosfera de N_2/H_2 por 1 h.

Uma alternativa para obtenção desses nanocompósitos na forma de filmes finos, em uma única etapa de síntese, é através do método interfacial, que utiliza-se de uma interface líquido/líquido. Neste método, o material se auto-organiza espontaneamente na interface, decorrente de uma combinação de repulsões devido ao confinamento do material na interface, e a um arranjo apropriado para melhor estabilização do sistema.^[138]

Em um trabalho recente envolvendo a síntese de nanocompósitos entre AgNPs e AuNPs com grafeno, Bramhaiah e colaboradores^[139] utilizaram interface líquido/líquido para formação de filmes, os quais foram aplicados como catalisadores. O mecanismo para formação do filme envolve uma redução simultânea do GO e dos íons precursores.

Em um outro trabalho, Zhang e colaboradores.^[140] utilizaram a interface líquido/ar para obtenção de filmes de AuNPs e grafeno. Neste trabalho os autores sintetizaram os nanocompósitos em uma única etapa, e para formar o filme colocaram os precursores e o agente redutor em um recipiente sob aquecimento (líquido/ar) e após um determinado tempo ocorreu a formação do filme na interface e o nanocompósito foi aplicado como substrato SERS e como biosensor.

O nosso grupo de pesquisa descreveu uma rota particularmente simples de obtenção de filmes finos, transparentes e auto-montáveis, em interfaces líquidas sob agitação.^[45,141-143] O método interfacial permite obter filmes finos de diferentes materiais, como nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno), polímeros condutores, nanopartículas metálicas e ainda filmes compósitos formados pela combinação desses materiais. A grande vantagem desse método é a facilidade com que o filme formado pode ser transferido para diferentes substratos tais como, ITO, vidro, quartzo, SiO₂, PET, eliminando assim etapas de pós síntese para preparação de filmes.

A formação e estabilização dos filmes na interface acontecem mediante a diminuição da tensão interfacial entre os dois líquidos. O que pode ser explicado baseando-se no conceito de emulsões de Pickering, onde a presença de partículas insolúveis em sistemas de dois líquidos imiscíveis estabiliza a emulsão, minimizando assim a elevada tensão interfacial entre os líquidos. A organização das partículas na interface para formação do filme se deve a uma combinação de repulsões e a um arranjo apropriado para melhorar a estabilização. Mas essa estabilização só é efetiva se a partícula possuir uma interação equilibrada entre as duas fases. Os mecanismos que levam à estabilização de emulsões associadas à presença de sólidos dependem de um conjunto de fatores como tamanho das partículas, sua forma física, concentração e molhabilidade.

Os filmes finos são películas com pequena espessura, na faixa de poucos nanômetros a alguns micrometros. São bastante utilizados em modificação superficial com o objetivo de prover novas propriedades físicas e químicas aos componentes revestidos, sem perda da funcionalidade e de detalhes microscópicos da superfície. Esses filmes finos apresentam espessura, composição, rugosidade entre outras características, que são importantes e que variam dependendo da aplicação. Esses filmes devem também possuir uma boa

aderência ao substrato, pois a baixa aderência causaria remoção do filme prejudicando a eficiência do material.

Este trabalho apresenta duas abordagens inéditas para a obtenção de nanocompósitos constituídos por grafeno e AgNPs, diretamente obtidos na forma de filmes finos transparentes e depositáveis sobre diferentes tipos de substratos, utilizando a metodologia interfacial líquido/líquido.

2. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho estão centrados no desenvolvimento de novas rotas de preparação de nanocompósitos formados entre nanopartículas de prata e grafeno na forma de filmes finos, bem como a caracterização destes materiais e o estudo da viabilidade de sua utilização como substrato para intensificação de sinal Raman (SERS).

Especificamente, este trabalho tem os seguintes objetivos:

- 1 sintetizar rGO e GO através da esfoliação química do grafite *bulk*;
- 2 caracterizar, através de técnicas espectroscópicas e morfológicas, o GO e rGO, tanto na forma de pó quanto na forma de filme fino;
- 3 preparar e caracterizar nanocompósitos de rGO/AgNPs, na forma de filmes finos pelo método interfacial, utilizando diferentes matrizes de carbono (GO e rGO);
- 4 preparar e caracterizar nanocompósitos grafeno/AgNPs na forma de filmes finos e transparentes através de um método mecanoquímico;
- 5 estudar a aplicabilidade de todos os filmes finos preparados como substratos para SERS utilizando substratos de vidro.

3. EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam pureza analítica. Grafite *bulk* (Nacional de Grafite), permanganato de potássio (Vetec), nitrato de sódio (Vetec), ácido sulfúrico (Biotec), peróxido de hidrogênio 30% v.v⁻¹ (Vetec), nitrato de prata (Vetec), borohidreto de sódio (Acros), tolueno (Carlo Erba), magnésio metálico (Vetec), hexano (Emsure).

Neste trabalho serão apresentadas duas rotas diferentes para obtenção de filmes finos de grafeno e AgNPs. Na **rota 1** foram utilizadas duas matrizes de carbono (GO e rGO) para a síntese dos filmes compósitos. Os materiais obtidos nessa rota são denominados como **rGO/AgNPs**. Na **rota 2**, foi utilizado o método mecanoquímico, utilizando o grafite *bulk* como precursor para a formação do grafeno. Os compósitos obtidos foram nomeados como **Gr/AgNPs**.

3.1 ROTA 1

3.1.1 Síntese do óxido de grafite (Gr-O)

Para a síntese do Gr-O foi utilizado o método de Hummers^[144] modificado. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2 g de grafite, 1 g de nitrato de sódio e 46 mL de H₂SO₄ concentrado sob forte agitação, com temperatura de 0°C durante 15 min. Após esse tempo foram adicionados lentamente 6 g de KMnO₄, e o meio reacional foi deixado sob agitação vigorosa por mais 75 min. Após essa etapa foram adicionados lentamente 92 mL de água. Deixou-se o sistema sob agitação durante 10 minutos e em seguida adicionaram-se mais 280 mL de água quente (~100°C). Por fim foram adicionados 10 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (30%) e a mistura foi deixada sob agitação durante 30 minutos. Após esse tempo a mistura foi filtrada e lavada com água por várias vezes e o sólido obtido então foi seco a 60°C por 24 horas.

3.1.2 Preparação da dispersão de óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafite foi misturado em água (1 mg mL^{-1}) em um frasco âmbar de 100 mL e submetido a banho de ultrassom (Unique USC- 37 kHz, 154 W) durante 90 min. A dispersão formada foi então centrifugada a 3000 rpm durante 90 min e o sólido precipitado foi descartado. Após esse tempo obteve-se uma dispersão de coloração marrom, característica para esse tipo de material.

3.1.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)

Para a síntese do grafeno, foi utilizado o método de redução química do óxido de grafeno, utilizando-se do NaBH_4 como redutor, em uma proporção de 1 mL de dispersão de óxido de grafeno ($0,07 \text{ mg mL}^{-1}$) para 4 mg de borohidreto de sódio. Essa redução foi feita em refluxo a 125°C por 180 min. O sólido preto formado foi filtrado, lavado diversas vezes com água destilada e seco a 100°C por 24 horas. A Figura 14 apresenta um representação esquemática da obtenção das espécies de grafeno obtidos pela esfoliação química do grafite.

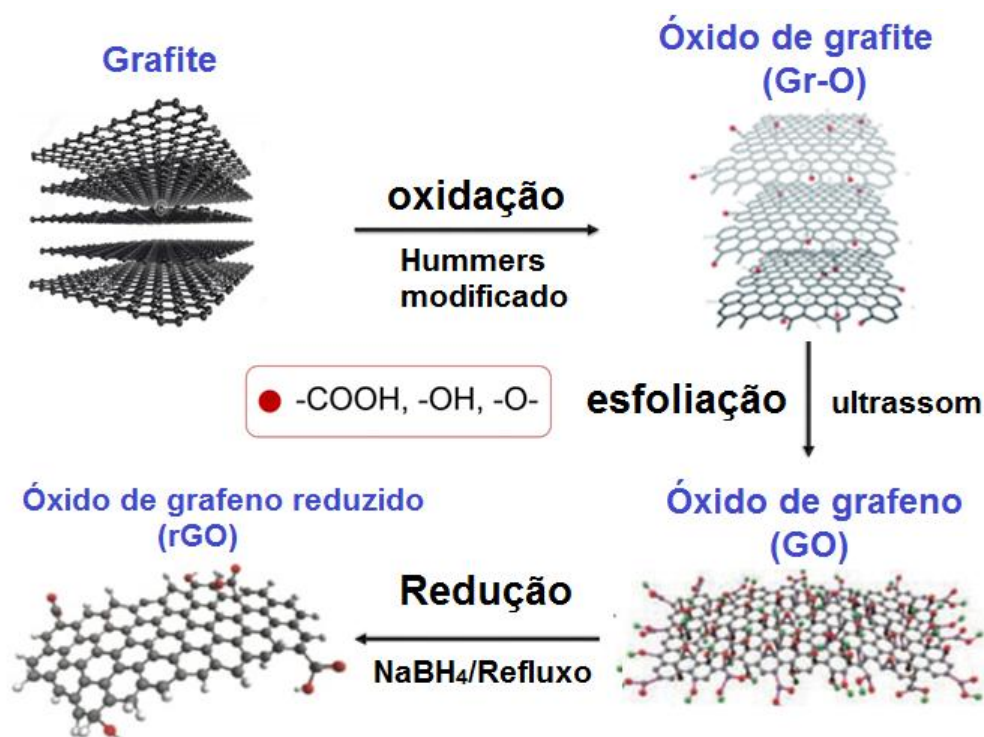


Figura 14: Representação esquemática da obtenção das espécies de grafeno.

3.1.4 Síntese dos filmes compósitos rGO/AgNPs

Para a síntese desses nanocompósitos foram utilizados dois materiais de carbono como matriz, o GO e o rGO. Utilizando GO como material de partida, os nanocompósitos obtidos foram nomeados como **rGO1/AgNPs**. O procedimento utilizado para essa síntese foi o seguinte: em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 30 mL da dispersão de óxido de grafeno ($0,02 \text{ mg mL}^{-1}$) juntamente com a massa do precursor das NPs de prata, AgNO_3 (Tabela 1). Ao mesmo balão foram adicionados 20 mL de tolueno. Esse sistema foi deixado sob agitação por 90 min. Após esse tempo adicionou-se uma quantidade adequada de NaBH_4 na reação, sob agitação, para que ocorresse a redução dos íons Ag^+ e do óxido de grafeno concomitantemente, em uma razão de 1 mL de solução de óxido de grafeno para 4 mg de redutor, para garantir que todo o óxido de grafeno reduzisse. O sistema ainda foi mantido sob agitação por mais 30 min. Após esse período a agitação foi desligada e observou-se a formação de um filme de cor cinza escuro na interface água-tolueno.

Utilizando o rGO como material de partida, o material obtido foi nomeado como **rGO2/AgNPs**. O procedimento utilizado foi o seguinte: em um erlenmeyer de 25 mL foram adicionados 0,6 mg de rGO em 20 mL de tolueno (fase orgânica) e esse conjunto foi submetido a banho de ultrassom (Unique USC- 37 kHz, 154 W) por 60 minutos. Paralelamente a isso em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram preparados 30 mL de solução aquosa de AgNO_3 , em quantidades descritas na Tabela 1. Para iniciar a reação a dispersão de grafeno/tolueno foi adicionada ao balão contendo a solução aquosa de AgNO_3 e essa mistura foi deixada sob agitação por 90 min. Após esse tempo adicionou-se NaBH_4 (sob agitação), para que ocorresse a redução dos íons Ag^+ , na proporção de 1:4 (massa de AgNO_3 por massa de NaBH_4). Após essa adição, o sistema foi mantido sob agitação por mais 30 min. Quando a agitação foi desligada notou-se a formação do filme na interface.

Em ambas as rotas, as duas fases foram renovadas por algumas vezes, removendo os solventes utilizados e adicionando novas porções de água e tolueno. Após a limpeza das fases, o sistema água/filme/tolueno foi colocado em um béquer contendo o substrato desejado (quartzo, vidro, SiO_2), no qual o filme foi depositado. Para a remoção do substrato com filme do béquer foi utilizado uma

pinça. A Figura 15 ilustra como as sínteses foram realizadas e como o filme é removido no substrato desejado.

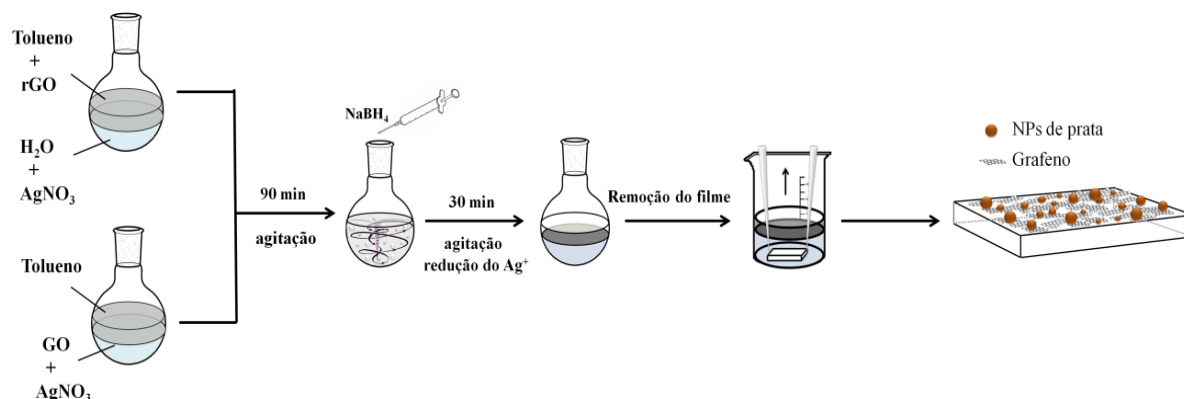


Figura 15: Ilustração representativa da síntese dos filmes de nanocompósitos e posterior deposição dos mesmos no substrato.

Em todas as amostras partiu-se de concentrações distintas de AgNO₃, mantendo-se a massa de rGO e GO constantes (Tabela 1).

Tabela 1: Condições experimentais para a síntese dos compósitos rGO/AgNPs.

Amostras	Solução de GO 0,02 mg mL ⁻¹ (mL)	rGO (mg)	AgNO ₃ (mg)	NaBH ₄ (mg)
rGO1	30	-	-	120
rGO1/AgNPs-1/0.5	30	-	0,30	120
rGO1/AgNPs-1/2	30	-	1,2	120
rGO1/AgNPs-1/5	30	-	3,0	120
rGO2	-	0,60	-	-
AgNPs	-	-	1,2	4,8
rGO2/AgNPs-1/0.5	-	0,60	0,30	1,2
rGO2/AgNPs-1/2	-	0,60	1,2	4,8
rGO2/AgNPs-1/5	-	0,60	3,0	12

Também foram realizados experimentos controle, para obtenção de filmes somente de rGO, rGO1 (partindo do GO) e rGO2 (partindo do rGO), e somente das NPs sem o rGO, para comparações, de acordo com as condições presentes na Tabela 1. Os filmes obtidos foram retirados de maneira idêntica a apresentada na Figura 15.

Cinco outras amostras foram preparadas com exatamente as mesmas condições sintéticas para amostra rGO2/AgNPs-1/2 (como descrito na Tabela 1), mas realizadas em diferentes tamanhos de balões: 50, 100, 250, 500 e 1000 mL.

3.2 ROTA 2

3.2.1 Preparações dos filmes compósitos Gr/AgNPs

Para a síntese desses nanocompósitos foi empregada como base uma metodologia já utilizada no grupo para síntese de grafeno, denominada síntese mecanoquímica.^[45] Uma porção de grafite (99,8% da Nacional de Grafite Inc.) foi friccionada sobre um pedaço de papel manteiga (10×10 cm) até a formação de uma mancha cinza de aproximadamente 8 cm². O excesso de grafite foi removido do papel com o auxílio de um pincel. Um pedaço de fita de magnésio metálico (10×1 cm) previamente polida foi friccionada diretamente na área cinza da folha de papel. Após isso a fita de magnésio foi adicionada em um balão de fundo redondo de 10 mL contendo 5 mL de hexano, 5 mL de uma solução de ácido acético (5 mol L⁻¹) e uma massa determinada de AgNO₃. Esse sistema foi sonificado (Unique USC - 37 kHz, 154 W) em banho de gelo, por 1 h. Após esse tempo o sistema foi deixado em agitação por mais 1 h. Após isso a agitação foi pausada e foi possível observar um filme na interface água/hexano. As fases foram cuidadosamente renovadas, com detalhe para a substituição da solução ácida agora por água deionizada até atingir pH 7. Devido a volatilidade do hexano ser muito alta, este foi trocado por tolueno anteriormente a retirada do filmes. A Figura 16 apresenta um esquema de como esses filmes foram sintetizados e depositados sobre os substratos. Para esse sistema foram sintetizados três filmes com diferentes concentrações aquosas de AgNO₃: 3×10⁻⁶, 1,5×10⁻⁵ e 3×10⁻⁵ mol L⁻¹, nomeados como **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c** respectivamente, mantendo-se

constante os outros reagentes utilizados. Foi sintetizado filme apenas de grafeno para comparação, esse nomeado como **GrMg**.

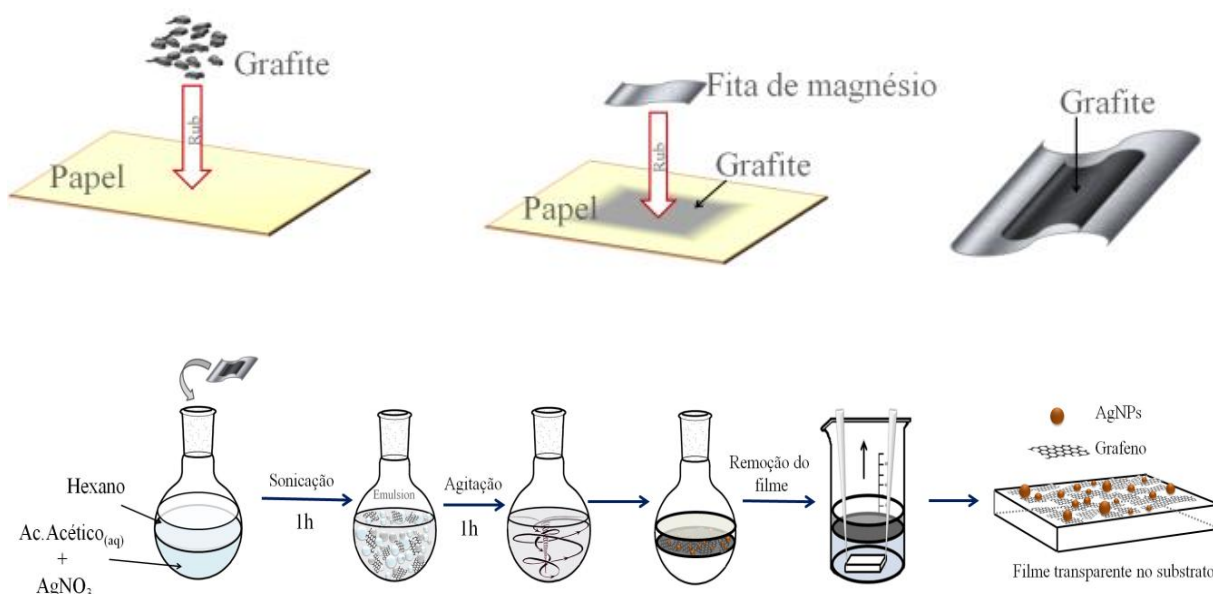


Figura 16: Esquema de síntese dos filmes de nanocompósitos utilizando a rota 2.

Utilizando a mesma metodologia citada acima, foram testados outros ácidos para obtenção do compósito. O ácido nítrico em três diferentes concentrações (0,5, 1 e 2 mol L⁻¹) e ácido perclórico (2 mol L⁻¹), utilizando apenas uma concentração de solução aquosa de AgNO₃ (3×10⁻⁴ mol L⁻¹). Nas amostras utilizando ácido perclórico os compósitos obtidos, além da lavagem com água, também foram lavados com solução de NH₄OH 3% (v.v⁻¹).

3.3 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Antes dos filmes serem depositados sobre os substratos, esses passaram por um rigoroso processo de limpeza, sendo dividido em várias etapas:

1. As placas de vidro, quartzo ou SiO₂ de diferentes tamanhos foram colocadas em uma solução ácido nítrico 10% por 30 minutos em banho de ultrassom. Para limpar o ácido dos substratos, os mesmos foram lavados diversas vezes com água deionizada.

2. Os substratos foram colocados em um béquer com água deionizada e levados ao ultrassom por 30 minutos.
3. Os substratos foram colocados em um béquer contendo isopropanol e levados novamente ao ultrassom por mais 30 min.
4. Os substratos foram secos em estufa a 100°C por 20 min.

3.4 MEDIDAS DE SERS

Foram adicionados 30µL de solução aquosa de 4-ATP (4-aminotiofenol) com diferentes concentrações: 1 mmol L⁻¹; 0,1 mmol L⁻¹; 10 µmol L⁻¹, 1 µmol L⁻¹ e 0,1 µmol L⁻¹, sobre todos os filmes contendo os materiais previamente sintetizados. Os filmes foram secos em vácuo por 24h e após isso foram coletados espectros Raman sobre a área de deposição da solução. O laser utilizado foi o de $\lambda=514,5$ nm, com resolução espacial de 1 µm.

Para a realização do cálculo do fator de intensificação (EF) primeiramente foi medido o diâmetro da gota de 4-ATP adicionado na superfície da película (D= 0,75 cm). Com esse valor foi calculado a área da gota usando a fórmula $A= \pi r^2$. Sabendo-se o volume da gota adicionada foi de 30 µL obtem-se a quantidade de matéria presente naquela área, ou seja, o número de moléculas por cm². Como o feixe da laser é de 1 µm² foi então calculado o número de moléculas detectadas apenas pelo feixe do laser.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418$ Å), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Para a realização das medidas as amostras foram colocadas na forma de filme, suportados em substrato de vidro e/ou quartzo, e utilizado acessório de medidas de filmes finos (THA 1101, $\theta = 0,1^\circ$).

3.5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de 1 μm . Foi utilizada a linha de excitação no verde (514,5 nm), a potência utilizada foi 0,35 mW. Para cada amostra, dez espectros foram obtidos em diferentes porções do filme sobre vidro. A faixa espectral analisada foi de 500 a 3500 cm^{-1} . Para os espectros SERS a faixa analisada foi de 500 a 2000 cm^{-1} .

3.5.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Os espectros foram coletados em um equipamento Shimadzu UV-2450, diretamente dos filmes depositados sobre quartzo, nas mesmas dimensões de uma cubeta convencional. Substratos de quartzo sem o filme foram usados como branco.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens foram obtidas no equipamento JEOL JEM-1200. Amostras foram preparadas retirando-se o filme formado na interface diretamente sobre a grade de cobre, sem filme de carbono. A tensão da fonte utilizada foi de 110kV.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram feitas no equipamento MIRA FEG-SEM (TESCAN) utilizando-se tensão de 5kV. Para essa caracterização os filmes foram depositados em substratos de SiO_2 .

3.5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), utilizando atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 5° $\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.5.7 Espessura e Rugosidade dos Filmes

A espessura dos filmes foi determinada em um perfilômetro Veeco Dektak. A medida foi realizada riscando os filmes sobre vidro com uma ponta fina, a ponta

do perfilômetro então varre a superfície do filme, encontrando o fundo do risco e calculando a espessura.

3.5.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas no modo de não-contato, utilizando-se o microscópio SPM modelo 9700 (Shimadzu). Para a realização das imagens as amostras foram depositadas sobre camadas de mica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados separadamente para cada uma das duas rotas de preparação. Os resultados obtidos para a aplicação como substrato SERS de todos os materiais obtidos, serão discutidos em um tópico separado, fazendo comparações entre as amostras.

4.1 ROTA 1: NANOCOMPÓSITOS rGO/AgNPs

Como descrito na parte experimental, nesta rota foram utilizadas duas matrizes de carbono distintas (GO e rGO) para a síntese dos nanocompósitos. Com cada material de carbono foram sintetizados quatro filmes (apenas filme de rGO e outros três com concentrações diferentes de AgNO_3). As caracterizações de todos os filmes obtidos serão discutidas em conjunto para comparações.

Nos compósitos utilizando o GO como precursor, o AgNO_3 e o GO estavam na solução aquosa e a redução do GO ocorreu concomitantemente à redução dos íons Ag^+ para formar as NPs de prata. A formação das nanopartículas metálicas e a redução do óxido de grafeno, em todos os filmes sintetizados, foi notada pela mudança da cor na solução aquosa, passando de marrom claro para preto, durante a adição do NaBH_4 . Após os 30 min da adição do NaBH_4 , a solução aquosa ficou límpida e incolor e ocorreu a formação de um filme com cor escura na interface, indicando a formação do compósito **rGO1/NPsAg**.

Nos compósitos utilizando rGO como precursor, a síntese se deu de forma distinta da anterior, uma vez que o rGO foi primeiramente disperso em ultrassom e depois colocado no balão sob agitação com água e AgNO_3 . Assim o NaBH_4 foi usado somente para reduzir os íons Ag^+ . A formação das nanopartículas metálicas em todos os filmes dos compósitos foi notada através da mudança da cor na solução aquosa para verde escuro durante a adição do NaBH_4 . Após os 30 min de agitação a cor verde desapareceu da solução aquosa, indicativo que todas as nanopartículas formadas migraram para o filme de rGO, previamente formado na interface.

Utilizando tanto GO e rGO como materiais de carbono, foram sintetizados filmes apenas de rGO, na ausência do AgNO_3 na solução aquosa. Utilizando GO foi adicionado o NaBH_4 para que ocorresse a redução do mesmo, e simultaneamente a formação do filme na interface. Já usando o rGO não foi necessário adicionar o NaBH_4 , a formação se deu apenas com a agitação da dispersão do rGO no sistema interfacial água/tolueno. Com poucos minutos após a agitação já era possível se observar a formação do filme na interface.

Na Figura 17 estão presentes as fotos dos filmes depositados em substratos de vidro, na qual a quantidade de AgNO_3 adicionada para a formação dos compósitos aumenta da esquerda para a direita. A cor cinza dos filmes pode ser observada, e a mesma se intensifica com o aumento da concentração inicial de AgNO_3 . A Tabela 2 apresenta os resultados das medidas de transmitância, espessura e rugosidade que foram realizadas em todos os filmes.

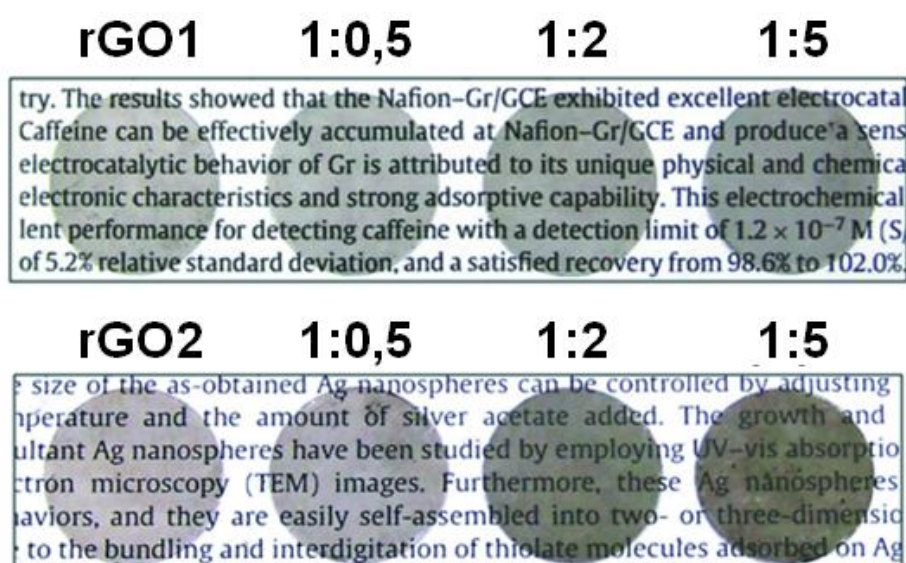


Figura 17: Imagens fotográficas de todas as amostras obtidas sobre substratos de vidro, a partir de diferentes matrizes de carbono (GO e rGO).

Pelos dados apresentados na Tabela 2 nota-se que a composição dos filmes afeta a espessura, rugosidade e a transparência. Isso ocorreu provavelmente devido ao aumento da quantidade de NPs formadas nos filmes com o aumento na concentração inicial de AgNO_3 (que será melhor discutido a seguir), ocorrendo a diminuição da transparência e aumento na espessura e rugosidade dos filmes. Conforme observado, o aumento na quantidade de AgNPs

acarreta em um aumento na rugosidade. Esta propriedade, somada à quantidade e morfologia das NPs, pode ser um fator importante para aplicação em SERS.

Tabela 2: Espessura, rugosidade e transmitância (550 nm) dos filmes de rGOs e dos compósitos.

Amostras	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Transmitância (%)
rGO1	109 ± 10	92 ± 16	86
rGO1/AgNPs-1/0,5	175 ± 28	143 ± 10	78
rGO1/AgNPs-1/2	195 ± 42	235 ± 32	68
rGO1/AgNPs-1/5	280 ± 37	332 ± 72	55
rGO2	76 ± 26	125 ± 21	78
rGO2/AgNPs-1/0,5	253 ± 53	227 ± 52	67
rGO2/AgNPs-1/2	325 ± 38	285 ± 48	61
rGO2/AgNPs-1/5	426 ± 54	368 ± 68	58

Podemos notar ainda que nos compósitos utilizando GO como material de partida, a espessura e rugosidade são menores que nas amostras utilizando rGO. As condições experimentais certamente influenciam nesses resultados, pois os filmes preparados a partir de rGO necessitaram de uma etapa de dispersão em ultrassom, e devido a isso, alguns grãos não bem dispersos e não observados visualmente influenciaram no aumento dos valores de espessura e rugosidade.

Os filmes de **rGO1** e **rGO2** e todos os filmes compósitos foram caracterizados por difração de raios X, e os difratogramas estão apresentados na Figura 18. Os difratogramas das amostras de rGO apresentam um pico centrado em 24,0° relacionado à reorganização das folhas de grafeno em uma estrutura tridimensional similar ao plano cristalino (002) do grafite. O espaçamento interlamelar desse material foi de 3,70 Å, que é significativamente diferente do grafite *bulk* (3,35 Å). No **rGO2** um outro pico aparece centrado em 43,0° que está relacionado ao plano (100) do grafite.^[145] Esse pico não foi observado no rGO1

devido à quantidade de amostra, pois o difratograma do **rGO1** foi feito em filme fino e na amostra **rGO2** na forma de pó.

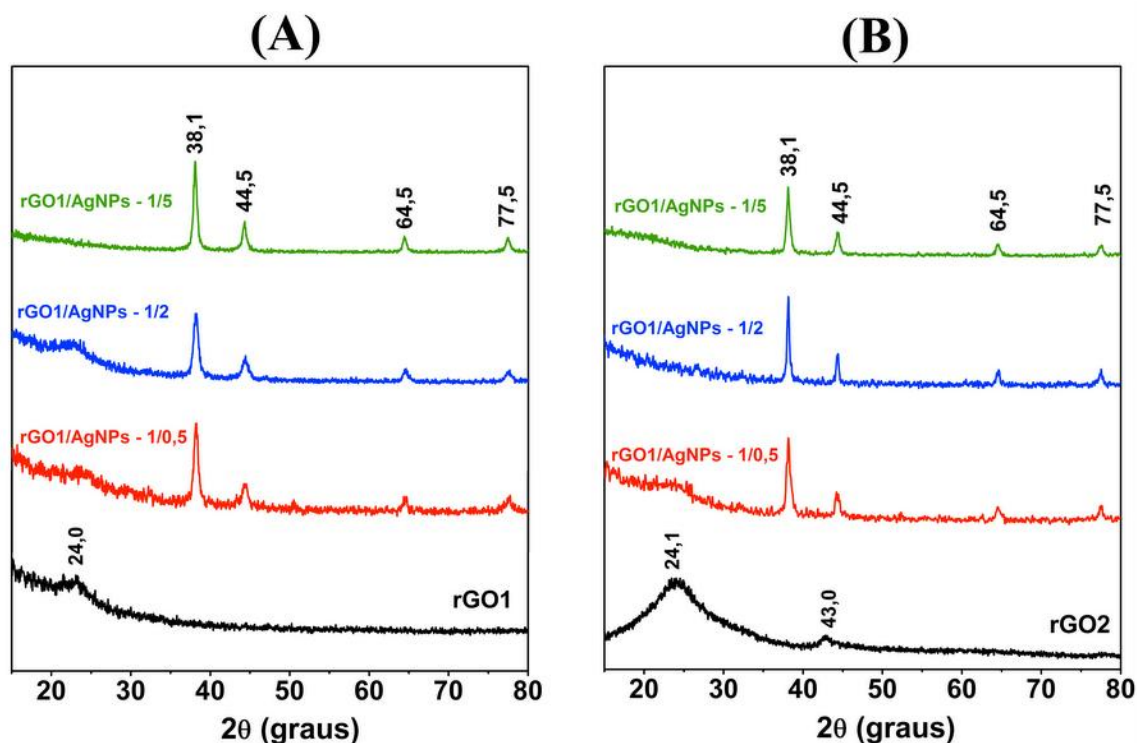


Figura 18: Difratomogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos a partir GO (A) e do rGO (B).

Nos difratogramas dos filmes compósitos observa-se a presença de todos os picos característicos da prata metálica, com estrutura cúbica de face centrada (cfc), centrados em 38.1°, 44.4°, 64.5° e 77.5°, que estão relacionados aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) respectivamente. Com os difratogramas dos compósitos pudemos confirmar a formação das NPs de Ag em todas as amostras.^[113, 124, 146]

Sabe-se que quanto maior a largura à meia altura dos picos no difratograma de raios X, menor o tamanho médio dos cristalitos. Os dados coletados da Figura 18 e sumarizados na Tabela 3 indicam a dependência direta da quantidade inicial de AgNO₃ com o tamanho dos cristalitos, evidenciando que nos compósitos são formados diferentes tamanhos de partículas de prata e que as menores partículas são obtidas com menor quantidade de precursor. Esses dados foram comprovados por MET e serão discutidos posteriormente.

Tabela 3: Largura à meia altura do pico (111) e tamanho médio dos cristalitos da prata de todos os nanocompósitos.

Amostra	Largura 1/2 altura (graus) (111)	Tamanho médio (nm)
rGO1/AgNPs – 1/0,5	0,54	31,1
rGO1/AgNPs – 1/2	0,43	40,1
rGO1/AgNPs – 1/5	0,32	52,6
rGO2/AgNPs – 1/0,5	0,63	26,7
rGO2/AgNPs – 1/2	0,55	30,6
rGO2/AgNPs – 1/5	0,29	58,1

Comprovada a formação das NPs de prata em todos os filmes compósitos por difração de raios X, os mesmos foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, como observado na Figura 19.

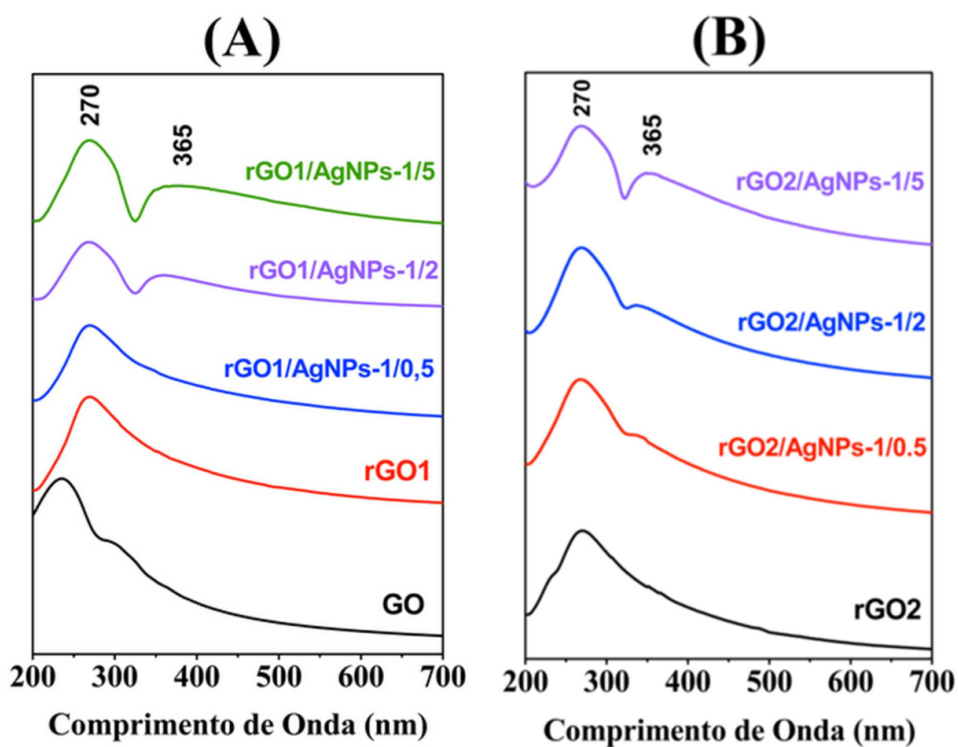


Figura 19: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes compósitos obtidos a partir do GO (A) e do rGO (B) sobre substratos de quartzo.

Nos espectros dos filmes de rGO observa-se apenas uma banda centrada em 270 nm que está relacionada à transição $\pi-\pi^*$ de C=C aromáticos. Essa banda pode ser deslocada devido à presença de grupos funcionais. No caso do rGO1 a técnica de espectroscopia na região do UV-Vis comprovou que ocorreu a redução do GO para rGO durante a formação do filme interfacial, pois o GO apresenta duas bandas no espectro de UV-Vis (Figura 19A), uma banda centrada em 230 nm que representa a transição $\pi-\pi^*$ de C=C aromáticos e outra centrada em 300 nm que é atribuída a transição $n-\pi^*$ de ligações C=O. [147-148] A ausência desta última nos filmes dos nanocompósitos partindo-se de GO é um claro indicativo da sua redução.

Nos espectros de todos os nanocompósitos (Figura 19A e B), além da banda do rGO em 270 nm, notamos uma banda centrada em 365 nm que está relacionada à banda plasmon da prata. A intensidade desta banda é proporcional à quantidade inicial de AgNO_3 utilizada na síntese, devido à formação de maior quantidade de NPs de prata. Pela espectroscopia UV-Vis pudemos comprovar novamente que ocorreu aumento da formação das NPs com o aumento na concentração de AgNO_3 adicionada.

Em dispersão as AgNPs apresentam banda plasmon em aproximadamente 400 nm. A literatura relata que um deslocamento para o azul pode estar relacionado ao formato das nanopartículas, ao tamanho ou até mesmo à interação entre elas com o substrato. [56,60,149] No caso desses nanocompósitos, a interação das nanopartículas com as folhas do grafeno pode estar causando esse deslocamento nos espectros.

A Figura 20 apresenta as curvas obtidas por análise termogravimétrica das amostras de rGO e de todos os nanocompósitos. A curva do **rGO1** (Figura 20A) ilustra três regiões de perda de massa: i) da temperatura ambiente até aproximadamente 130 °C, devido à perda de água; ii) entre 130-380 °C atribuída à perda de grupos funcionais (epóxidos, hidróxidos e carboxílicos) remanescentes na superfície do rGO, indicando que a redução não foi completa; iii) entre 380-500 °C, associada à oxidação do grafeno. Já a curva do **rGO2** (Figura 20B) apresenta duas regiões de perda de massa, i) da temperatura ambiente até aproximadamente 130 °C e ii) entre 180-480 °C, associado com a oxidação do grafeno. [116,150-151] Comparando as curvas de **rGO1** e **rGO2** nota-se temperaturas de oxidações diferentes, 465 °C e 400 °C respectivamente, efeito esse

relacionado à forma de como cada material foi reduzido. A redução do **rGO2** é mais eficiente, removendo os grupamentos funcionais, mas cria defeitos Stones-Wales (que são formações de pentágonos e heptágonos na estrutura do grafeno), consequentemente diminuindo a temperatura de oxidação do material.^[152] A menor temperatura de oxidação do **rGO2** comparado com **rGO1** pode estar relacionado ao processo de dispersão que esse material passou em ultrassom previamente antes da formação do filme, esse processo pode ter quebrado as folhas de grafeno em tamanhos menores, deixando esse material mais instável termicamente.

O **rGO2** também apresenta grupamentos funcionais em sua estrutura que não foram totalmente removidos durante a redução, mas em menores quantidades comparado ao **rGO1**. E devido a essa baixa quantidade a perda relacionada a esses grupos não é observada na curva termogravimétrica.

Ambas as amostras de rGO apresentaram resíduo que estão relacionadas à presença de impurezas presentes na amostra original de grafite, e que foram carregadas até o fim do processo.

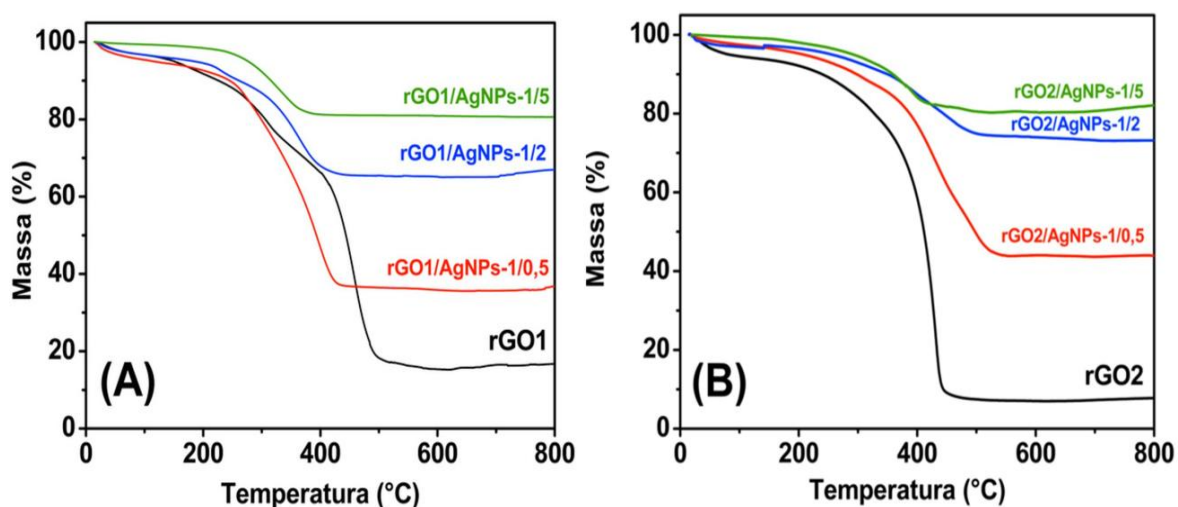


Figura 20: Análise termogravimétrica das amostras obtidas a partir do GO (A) e do rGO (B).

As curvas termogravimétricas dos compósitos sintetizados pela rota 1 (Figura 20A) mostram a presença dos grupos funcionais oxigenados originalmente do rGO também nos compósitos. A temperatura de oxidação do rGO nos compósitos é menor comparado com o rGO precursor, indicando que a

presença das nanopartículas diminuiu a temperatura de oxidação da estrutura carbonácea.^[153] A temperatura de oxidação foi 465 °C para o **rGO1**, e 340 °C, 350 °C e 320 °C para **rGO1/AgNPs-1/0,5**, **rGO1/AgNPs-1/2** e **rGO1/AgNPs-1/5**, respectivamente. Similarmente aos compósitos preparados com rGO1, nas amostras rGO2/AgNPs a temperatura de oxidação do rGO também foi afetada pela presença das nanopartículas de prata. A quantidade de resíduo nos compósitos teve um acréscimo com a quantidade de AgNO₃ adicionada na reação, e está diretamente relacionado à quantidade de NPs de prata formada no material, chegando até aproximadamente 80% nas amostras **rGO1/AgNPs-1/5** e **rGO2/AgNPs-1/5**.

Na Tabela 4 estão apresentadas as informações relevantes com relação às curvas termogravimétricas das amostras dos precursores e nanocompósitos.

Com os dados obtidos de porcentagem de NPs de prata nos compósitos pode-se notar que quanto maior a quantidade de AgNO₃ adicionado nas amostras maior é a quantidade de NPs formadas, como discutido também na espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Entre as amostras **rGO/NPAg-1/0,5** e **rGO/NPAg-1/2** quando a quantidade de AgNO₃ foi aumentada em 4 vezes, a diferença de NPs formadas foi de aproximadamente 30%. Já entre as amostras **rGO/NPAg-1/0,5** e **rGO/NPAg-1/5** onde a diferença na quantidade de AgNO₃ foi de 10 vezes, a diferença não aumentou muito, passando para ~45% de NPs formadas, observando-se que não ocorreu uma proporcionalidade. Essa pouca diferença na porcentagem de NPs de prata pode estar relacionada à saturação de NPs formadas nos filmes com maiores quantidades de AgNO₃ adicionado, ou durante as lavagens realizadas, as mesmas podem ter sido lixiviadas do filme.

Tabela 4: Sumário das informações obtidas das curvas de TGA dos precursores e nanocompósitos.

Amostras	Intervalo °C	Perda (%)	% resíduo	Temperatura de oxidação (°C)	% de AgNP
rGO1	25-135	10	13,5	465	
	135-380	19			
	380-500	47			
rGO1/NPAg – 1/0,5	125-240	4	37,0	340	23,5
	245-430	53			
rGO1/NPAg – 1/2	170-260	5	66,0	350	52,5
	270-440	24			
rGO1/NPsAg –1/5	120-225	1	81,0	320	67,5
	235-400	17			
rGO2	180-480	85	7,5	400	
rGO2/NPsAg–1/0,5	170-340	9	44,0	410	36,5
	340-530	42			
rGO2/NPsAg – 1/2	160-300	4	75,0	390	67,5
	330-510	16			
rGO2/NPsAg – 1/5	200- 420	8,5	86,0	350	78,5

Para analisar a morfologia, o tamanho e a forma das NPs, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram coletadas de todas as amostras. Na Figura 21 estão apresentadas as imagens dos compósitos **rGO1/AgNPs** e na Figura 22 as dos compósitos **rGO2/AgNPs** juntamente com os seus respectivos histogramas mostrando a distribuição de tamanho das AgNPs.

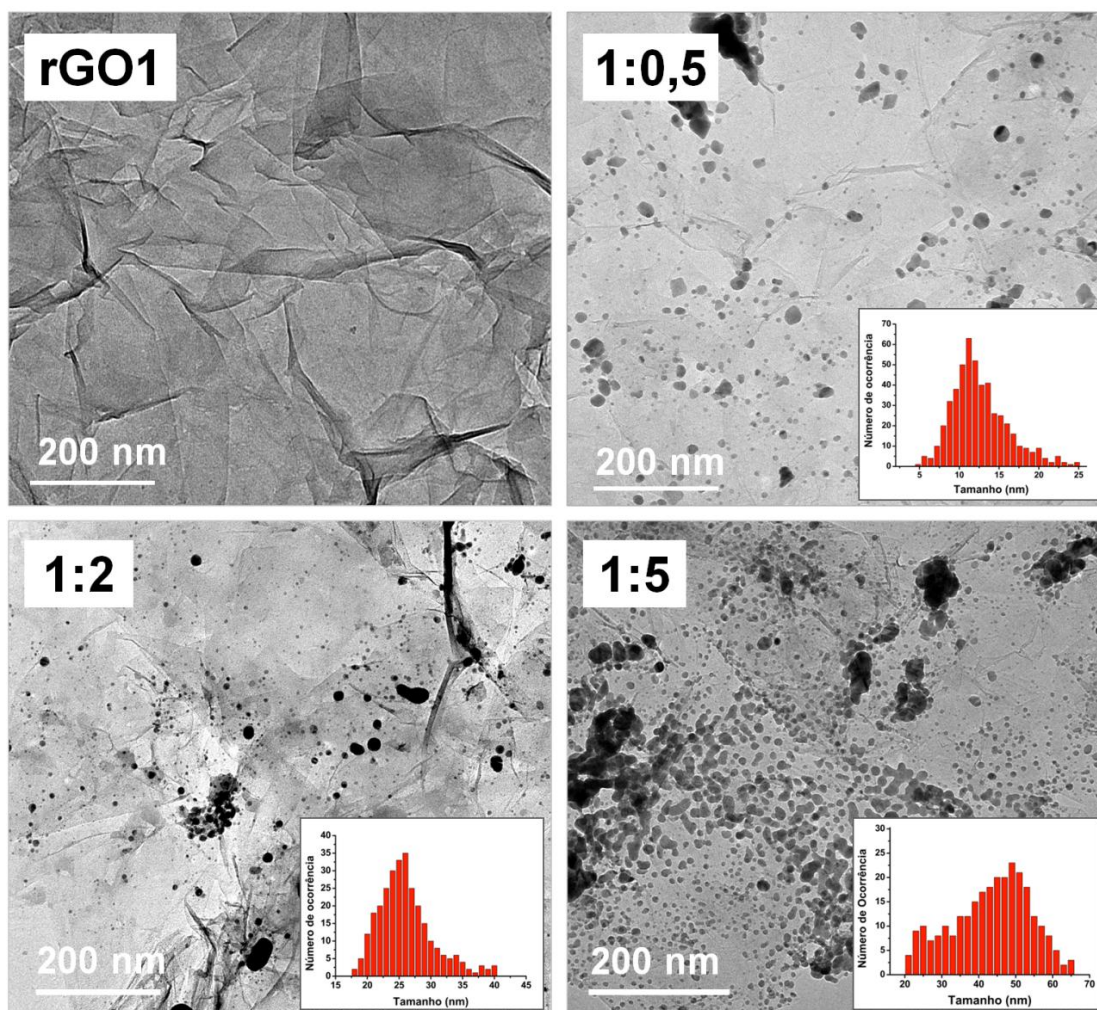


Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes compósitos preparados a partir do GO.

Para a realização das medidas os filmes foram retirados diretamente sobre grades de cobre da mesma maneira do esquema mostrado anteriormente no procedimento experimental. Dessa forma as imagens obtidas relacionam-se diretamente com os filmes que são formados na interface água/tolueno.

As imagens dos rGOs apresentam finas folhas enrugadas, sobrepostas ou torcidas e intimamente associadas umas com as outras, formando um sólido desordenado, característico de rGO na forma de filme com poucas folhas, obtido por oxidação química do grafite *bulk*. [47,151,154]

A presença das nanopartículas de prata é evidente em todos os compósitos, e estas estão intimamente incorporadas nas folhas de grafeno, mas com variações no tamanho, distribuição e agregações nas diferentes amostras.

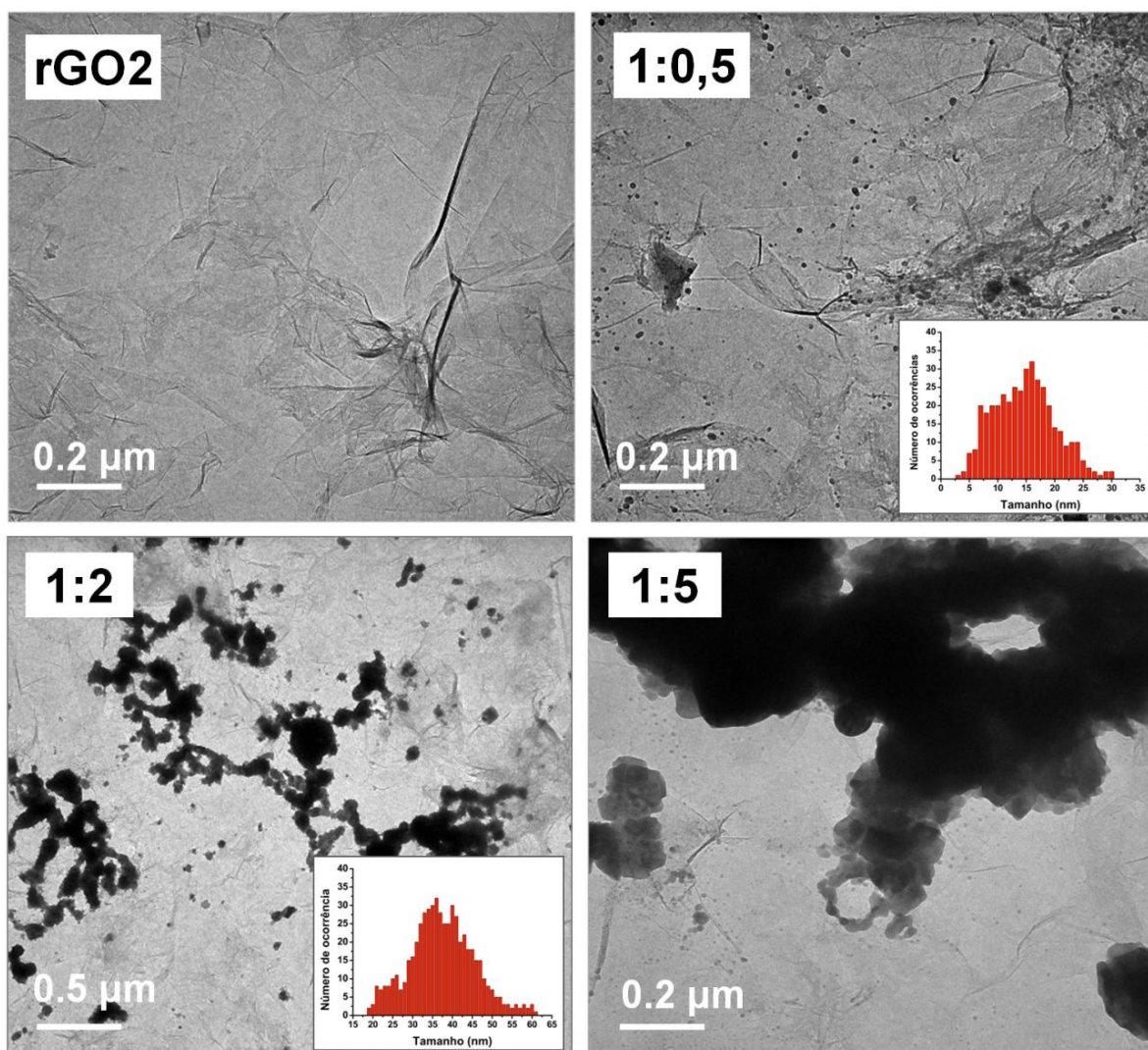


Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes compósitos preparados a partir do rGO.

As imagens de MET dos compósitos indicam claramente que em todas as amostras o tamanho e a forma das nanopartículas de prata são fortemente influenciados pela quantidade inicial de AgNO_3 . Amostras com baixa concentração de AgNO_3 (**rGO1/AgNPs-1/0.5** e **rGO2/AgNPs-1/0.5**) são caracterizadas por folhas de rGO decoradas com nanopartículas bem dispersas, apresentando tamanhos entre 5-25 nm e 5-30 nm para amostras **rGO1/AgNPs-1/0.5** e **rGO2/AgNPs-1/0.5**, respectivamente, e poucos aglomerados são observados. Ainda nestas amostras, com pouca quantidade de NPs, foi possível verificar que as mesmas estão preferencialmente concentradas nas bordas das folhas. Isso ocorreu devido aos grupamentos funcionais presentes tanto no GO

como ainda no rGO estarem nas bordas das folhas, ou até mesmo pelas bordas serem mais reativas por apresentarem defeitos.

Em todos os compósitos, tanto o tamanho médio quanto o grau de aglomerados aumenta com o aumento da quantidade de precursor metálico: 20-40 nm na amostra **rGO1/AgNPs-1/2**; 20-65 nm na amostra **rGO1/AgNPs-1/5**; 20-60 nm no compósito **rGO2/AgNPs-1/2** e aglomerados maiores que 300 nm na amostra **rGO2/AgNPs-1/5**. Esta correlação também foi observada por difratometria de raios X, com exceção da amostra **rGO2/AgNPs-1/5** que por difratometria de raios X apresentou tamanho médio de 58 nm, não condizendo com o que foi observado por MET. Para a realização do tamanho médio das NPs nos compósitos por MET foram consideradas apenas as partículas dispersas nos filmes.

Fazendo um comparativo entre as amostras obtidas foi possível observar algumas diferenças significativas entre as mesmas. As amostras que foram preparadas com GO apresentam nanopartículas de prata mais homogeneamente dispersas e com menos aglomerados. Isso está associado com a interação entre os íons Ag^+ e os grupos funcionais do GO em solução aquosa, antes da etapa de redução, o que confere uma maior estabilidade e uma rota para melhor controlar o tamanho médio das nanopartículas de prata.

Todas as amostras também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 23 estão apresentadas as imagens dos compósitos utilizando GO e na Figura 24 os compósitos utilizando rGO. Para a realização das imagens os filmes foram retirados em substratos de SiO_2 , sem a necessidade de metalização da amostra.

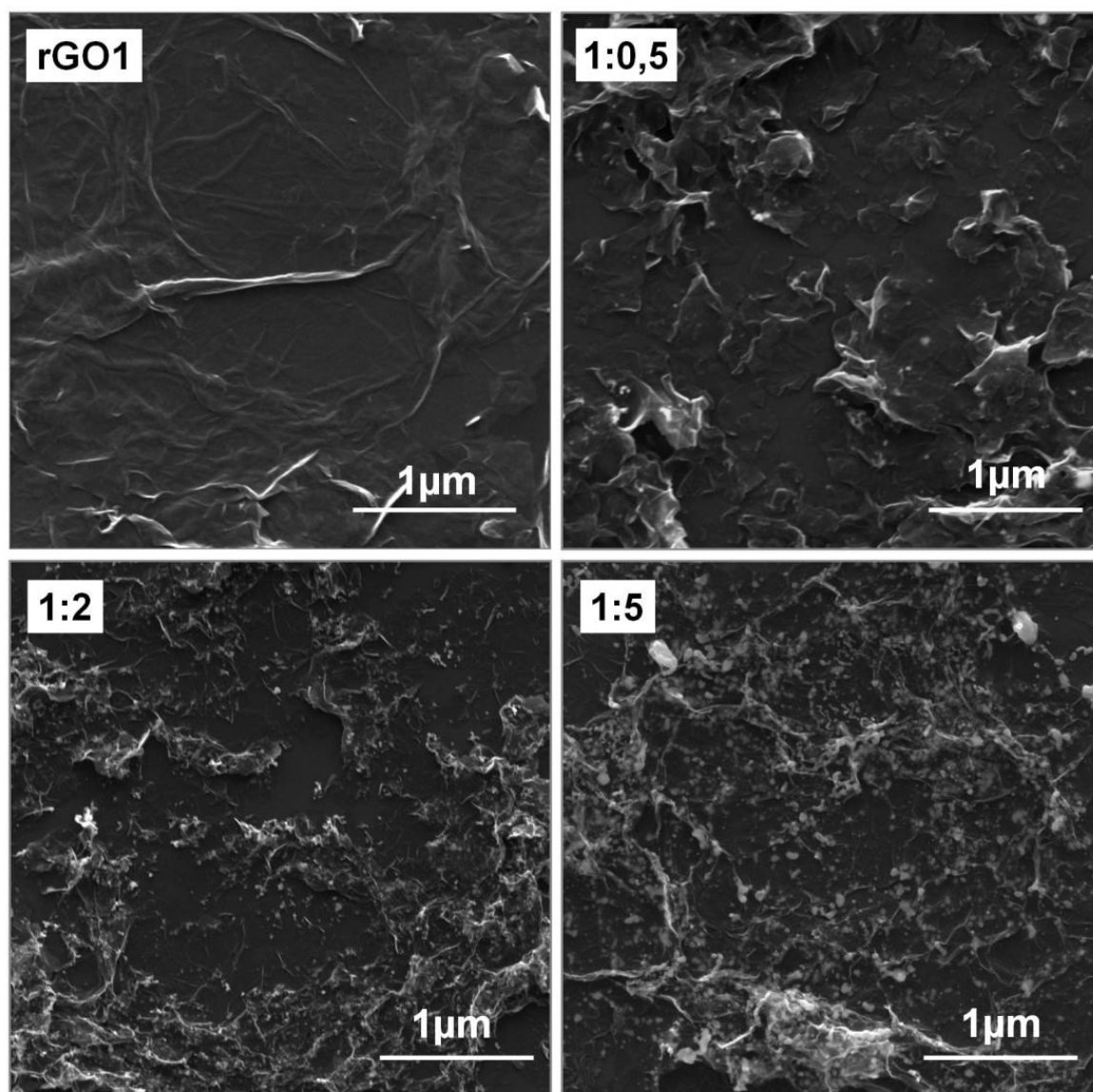


Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes preparados a partir do GO sobre substratos de SiO_2 .

As imagens das amostras **rGO1** e **rGO2** mostram folhas de grafeno empilhadas com rugas que são resultante de folhas de rGO que dobraram durante a deposição dos filmes. Assim como visto nas imagens de MET, as imagens de MEV também confirmam a presença de AgNPs em todos os compósitos. Também é notado que a quantidade de NPs aumenta com a concentração de AgNO_3 resultando em aglomerações das NPs de prata (confirmando os dados de MET). A diferença que é observada entre os compósitos usando GO e rGO é como as partículas estão arranjadas nas folhas de rGO. Nos compósitos usando GO as nanopartículas estão recobertas pelas

folhas de grafeno. Usando o rGO como material de partida as nanopartículas estão mais disponíveis na superfície das folhas de rGO.

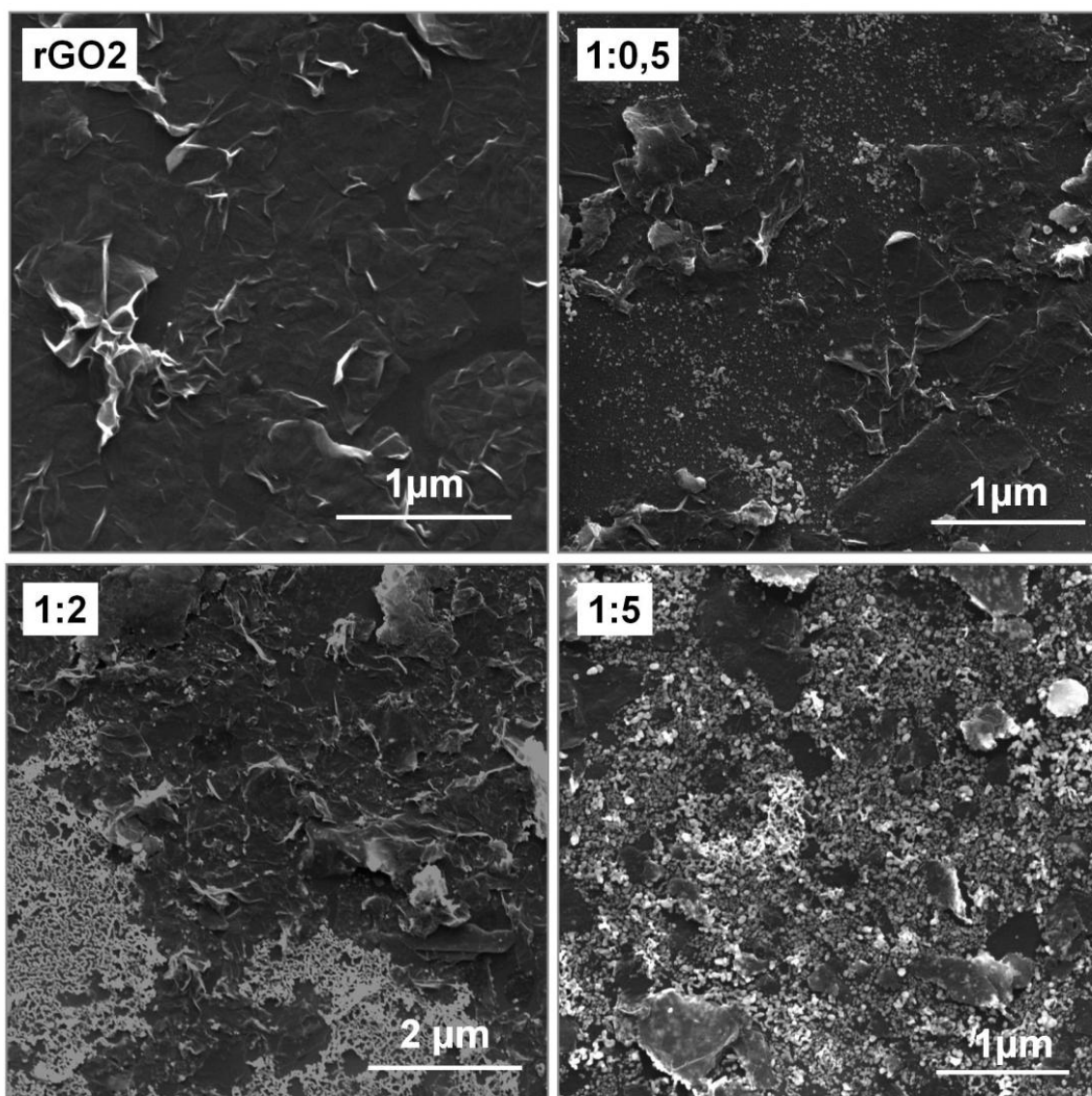


Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes preparados a partir do rGO sobre substratos de SiO₂.

A Figura 25 mostra melhor as imagens de MEV apenas de duas amostras, a **rGO1/AgNPs–1/2** e **rGO2/AgNPs–1/2**, nas quais é possível verificar que nas amostras utilizando rGO como material de partida as NPs de prata estão mais disponíveis na superfície da amostra e apresentam também bastante partículas aglomeradas. Já nas amostra utilizando GO as NPs estão mais recobertas pelas folhas de grafeno, não apresentando muitas partículas aglomeradas. Essa diferença ocorreu com todas as outras amostras com variações nas

concentrações de prata. A literatura reporta que em NPs mais aglomeradas^[78] e mais disponíveis (sem estabilizantes) em uma amostra o efeito SERS pode ser maior (*hot-spot*), isso pode ser um fator importante a ser analisado durante a aplicação dessas amostras.

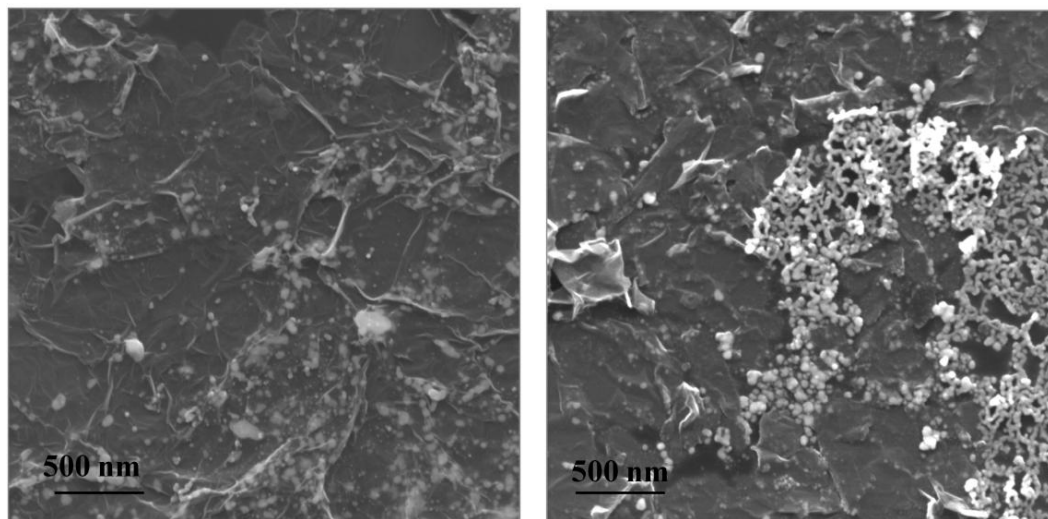


Figura 25: Imagens de MEV das amostras **rGO1/AgNPs-1/2** (esquerda) e **rGO2/AgNPs-1/2** (direita).

A Figura 26 apresenta os espectros Raman de todas as amostras obtidas. Todos os espectros apresentam bandas características do rGO: a banda D centrada em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, comumente atribuída à desordem do material, isto é, falhas na estrutura gráfica e ao efeito de borda, no qual as bordas apresentam ligações incompletas. A intensidade dessa banda pode ser compreendida por uma possível diminuição no tamanho médio dos domínios sp^2 após o processo de redução, a qual cria domínios gráficos menores em tamanho; a banda G em $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ de estruturas gráficas. A posição e intensidade desta banda fornecem informações relacionadas ao grau de grafitação do material: deslocamento para menores números de onda indicam aumento no grau de grafitação, e o alargamento indica maior heterogeneidade da estrutura; a banda 2D em $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, característica de materiais gráficos, e está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional de carbono no rGO. Nota-se ainda a presença de um sobretom formado pelo somatório das bandas D+D' bastante comum nesse tipo de material, e que somente está presente em amostras com quantidades altas de defeitos^[148,155-156]

No espectro da amostra **rGO1** a relação de intensidade entre a banda D e G é maior comparado ao espectros do **rGO2**. Essa maior intensidade na banda D na amostra de **rGO1** está associada com a maior quantidade de grupos funcionais, pois a redução desse material foi mais branda, como discutido anteriormente. Essa maior quantidade de grupos funcionais no **rGO1** também foi observada na análise termogravimétrica dessa amostra, ilustrada na Figura 20, onde foi possível observar claramente a eliminação desses grupos na curva termogravimétrica.

Nos espectros de todos os compósitos (Figura 26A e B) nota-se um aumento na intensificação nas bandas referentes ao rGO (D,G e 2D) indicando que a presença das AgNPs intensifica essas bandas. Podemos notar também que todas as amostras obtidas a partir do rGO apresentaram intensificações maiores comparadas às obtidas a partir do GO. Essa ocorrência será melhor discutida na aplicação desses compósitos em SERS.

Estudos na literatura relatam trabalhos que mostram que bandas referentes a rGO ou GO nos espectros Raman são intensificadas devido à presença de NPs metálicas, atribuído ao efeito SERS.^[97,104] Dessa forma, no nosso trabalho, esse resultado pode ser um indicativo de que esses compósitos podem ser utilizados para SERS.

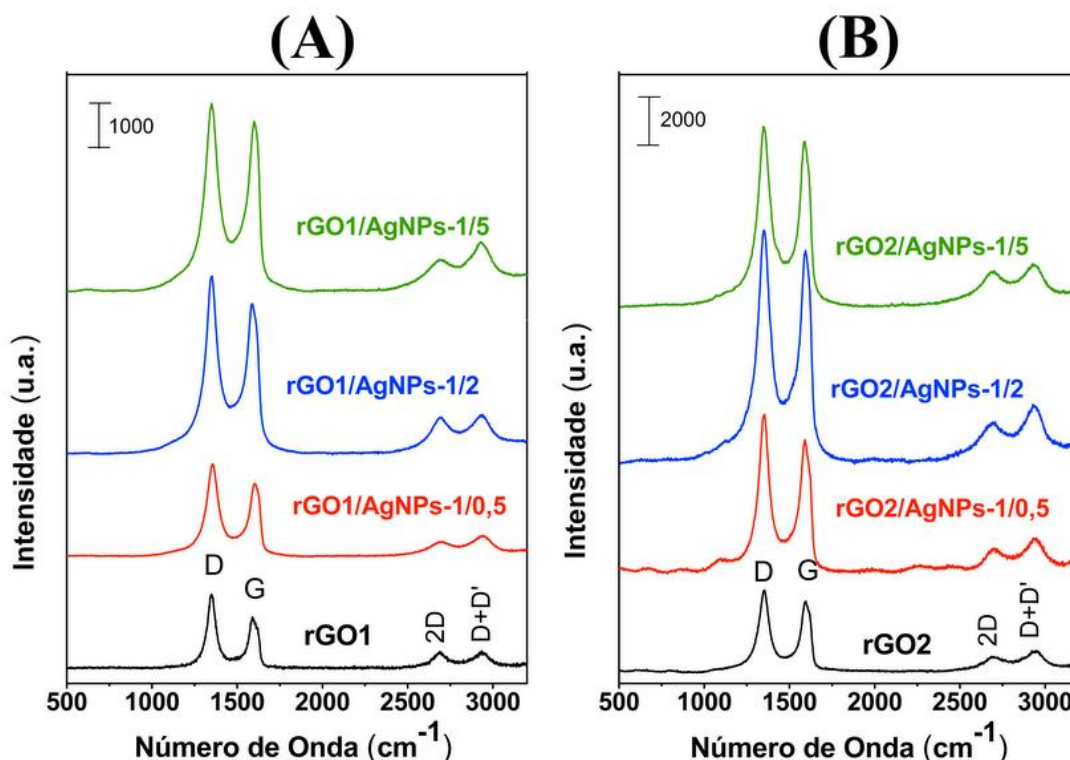


Figura 26: Espectros Raman dos filmes obtidos a partir do GO (A) e do rGO (B).

De forma geral, através dessa rota de síntese podemos ver a viabilidade de preparação de nanocompósitos constituídos por rGO e AgNPs, utilizando o método interfacial, obtendo-se dessa forma filmes finos e homogêneos de nanocompósitos em uma única etapa de síntese, utilizando como matriz de carbono tanto o GO como rGO.

As diferentes técnicas de caracterização utilizadas comprovaram a presença do rGO e das AgNPs em todas os filmes compósitos sintetizados, mostrando o sucesso nas sínteses realizadas.

Pelas técnicas de raios X, MET, MEV, TGA e UV-Vis utilizando tanto o rGO como GO, foi possível notar que aumentando a quantidade de precursor aumentou a quantidade e o tamanho médio das NPs formadas. E pudemos verificar também que o aumento na quantidade das NPs influenciou diretamente no aumento da rugosidade e espessura dos filmes, e consequentemente na diminuição da transmitância. Especificamente com as técnicas de MET e MEV foi notada a formação de compósitos com morfologias distintas, dependendo do material de carbono utilizado (GO ou rGO). Com a técnica de TGA e Raman notou-se que a redução do GO em temperatura ambiente é menos eficiente, pois a quantidade de grupos funcionais foi maior no **rGO1** e nos seus respectivos compósitos comparado com o **rGO2** e os compósitos.

A amostra **rGO2/AgNPs-1/2**, foi escolhida para avaliar o efeito do diâmetro do balão de fundo redondo na espessura dos filmes. Cinco amostras foram preparadas em diferentes balões (50, 100, 250, 500 e 1000 mL). A Figura 27 ilustra a correlação entre o diâmetro do balão, a espessura e a transmitância dos filmes obtidos, e na Tabela 5 estão apresentados os dados de espessura e transmitância desses filmes. É evidente a dependência da espessura do filme com o diâmetro do balão, ou seja, o diâmetro da interface água/tolueno. Uma vez que todas as reações são realizadas a partir das mesma quantidades de reagentes e mantendo a velocidade de agitação, a massa total depositada na interface deverá ser a mesma. Como observado, quanto maior a interface, menor é a espessura do filme.

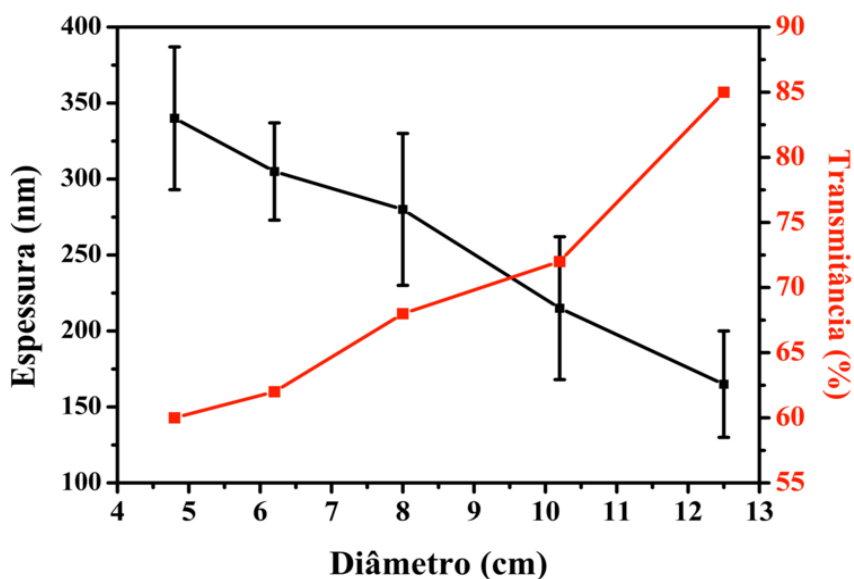


Figura 27: Gráfico do diâmetro da interface líquido/líquido vs espessura e transmitância da amostra rGO2/AgNPs-1/2.

Tabela 5: Dados de espessura e transmitância dos filmes preparados com diferentes diâmetros da interface líquido/líquido.

Diâmetro do balão (cm)	Espessura (nm)	Transmitância (%)
4,8	325 ± 38	60
6,2	305 ± 32	62
8,0	280 ± 23	68
10,2	215 ± 47	72
12,5	185 ± 35	85

Os filmes sintetizados nos balões de 50 e 500 mL foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para verificar se o diâmetro do balão interfere na morfologia dos filmes. As imagens dos filmes estão apresentadas na Figura 28. É possível notar que independente do diâmetro do balão a morfologia das amostras não é alterada drasticamente, principalmente com relação às AgNPs, pois pode-se ver que a forma das mesmas são parecidas em ambas as amostras e os aglomerados permanecem, mesmo com a mudança no diâmetro.

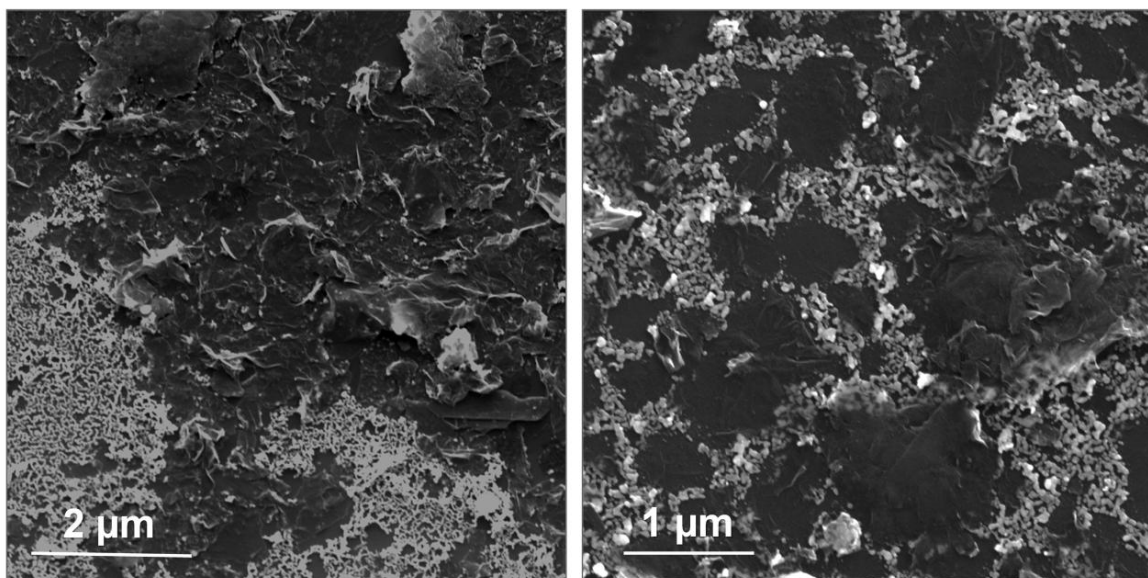


Figura 28: Imagens MEV da amostra **rGO2/AgNPs-1/2** sintetizadas em balão de 50 mL (esquerda) e 500 mL (direita).

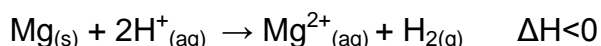
Com o estudo da mudança no diâmetro do balão para síntese, foi possível verificar que propriedades importantes em filmes finos, como espessura e transmitância, podem ser variados e controlados apenas com a modificação no balão utilizado para a síntese dos materiais.

4.2 ROTA 2: NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS PELO MÉTODO MECANOQUÍMICO (Gr/AgNPs)

Conforme descrito na parte experimental, a obtenção dos filmes de grafeno e dos compósitos utilizando a rota 2 são diferentes dos obtidos pela rota 1.

A síntese de filmes finos de grafeno pelo método mecanoquímico foi desenvolvida no nosso grupo de pesquisa,^[45] onde os autores conseguiram preparar filmes de grafeno através da esfoliação do grafite *bulk*. Essa síntese é promovida por duas etapas: a primeira que é constituída por um processo mecânico com a fricção de grafite no papel e em seguida esse grafite é passado para as fitas de magnésio; e uma segunda etapa que é constituída por energia térmica a qual é gerada através da dissolução do magnésio em uma solução ácida.

Na primeira etapa da esfoliação do grafite, porções do mesmo são transferidas para um pedaço de papel manteiga utilizando fricção, e em seguida o grafite é transferido para as fitas de magnésio também por processo de fricção. Na segunda etapa as fitas de magnésio contendo o grafite são adicionadas em uma solução de ácido presente em um sistema bifásico de água/hexano. Assim que as fitas são adicionadas na solução ácida ocorre uma reação exotérmica entre o metal e o ácido, descrita abaixo:



Quando o magnésio, juntamente com o grafite, é adicionado na reação, observou-se que o magnésio reagiu com o ácido rapidamente e gerou uma grande quantidade de gás hidrogênio ($\text{H}_{2(g)}$) e calor. Essa grande quantidade de hidrogênio liberada na reação deixa o ambiente redutor e garante que o grafite esfoliado não se oxide. O calor resultante da reação foi absorvido pelo grafite que está presente na superfície do magnésio, e em alguns minutos todo o magnésio foi dissolvido em solução aquosa, e o material carbonáceo que estava depositado na superfície do magnésio foi disperso no meio líquido. Como a reação ocorreu em banho de ultrassom, foi observado a formação de uma emulsão cinza enquanto a reação era processada. Após o tempo de ultrassom e agitação um filme de coloração cinza foi formado na interface líquido/líquido.

Sabendo-se que nessa reação ocorre a formação de hidrogênio e que esse é um redutor forte, foi proposto então tentar utilizar esse hidrogênio como redutor de cations Ag^{+} para a formação de um composto de nanopartículas metálicas com grafeno, em uma única etapa de síntese, sem a necessidade de utilizar outros redutores na reação.

O ácido utilizado no trabalho original^[45] foi o HCl, que logicamente seria inviável nesta proposta, devido à presença dos cátions Ag^{+} em solução. Dessa forma houve então a necessidade de escolher um outro ácido cujo ânion não reagisse com os cátions Ag^{+} . Primeiramente foi testado o ácido nítrico (HNO_3) em concentração de 2 mol L^{-1} , mas nessa concentração não ocorreu a formação das nanopartículas. Devido a isso foi testado esse mesmo ácido mas em menores concentrações (1 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e nessas concentrações o magnésio não dissolveu completamente durante a reação.

Outra tentativa foi a utilização do ácido perclórico (HClO_4) 2 mol L^{-1} . Quando as fitas de magnésio juntamente com o grafite foram adicionados no sistema bifásico ($\text{HClO}_4 + \text{AgNO}_3$ e hexano), observou-se que a solução aquosa, onde estava presente o AgNO_3 , mudou de cor, permanecendo nos primeiros minutos com coloração marrom e ao final de 1 h de reação no ultrassom, a solução passou a ter coloração violeta. Essa cor se manteve até o final da reação. Após o término de 1 h de agitação foi observado a formação de um filme com coloração violeta na interface, e ambas as soluções mantiveram-se incolores, indicando que o material formado na solução aquosa migrou para a interface. As fases foram renovadas várias vezes, tomando o cuidado para que todo o ácido fosse trocado por água. A Figura 29 apresenta o difratograma de raios X dessa amostra.

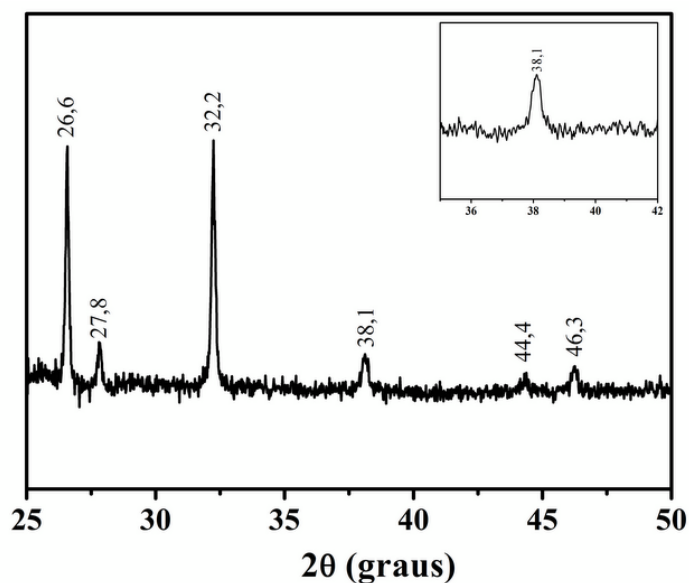


Figura 29: Difratograma de raios X da amostra **Gr/AgNPs** obtida com HClO_4 , com detalhe no pico em $38,1^\circ$.

Com base no difratograma dessa amostra, podemos notar a presença de um pico em $26,6^\circ$ característicos do plano (002) do grafite,^[157] e picos em $27,8^\circ$, $32,2^\circ$ e $46,3^\circ$ referentes aos planos (111), (200) e (220) do AgCl respectivamente, além dos picos em $38,1^\circ$ e $44,4^\circ$ referentes aos planos (111) e (200) de prata metálica cúbica de face centrada.^[146] Esses resultados indicaram que além da prata metálica, ocorreu a formação de AgCl.

Uma possível explicação para que isso possa ter ocorrido é o fato de que o hidrogênio formado na reação, além de reduzir os íons Ag^+ , reduziu também o ClO_4^- para Cl^- , e esse reagiu com os íons Ag^+ .

Para comprovação de que o Cl^- foi formado através da redução do ClO_4^- foram realizados dois experimentos controle:

I- misturou-se soluções aquosa de $\text{HClO}_4 + \text{AgNO}_3$ e deixou-se em banho de ultrassom por 1 h para ver se apenas a energia do ultrassom conseguia reduzir o ClO_4^- . No final desse tempo não ocorreu a formação de nenhum precipitado;

II- colocou-se a mistura de solução aquosa de HClO_4 juntamente com Mg^0 em banho de ultrassom por 1 h e após esse tempo foi adicionado solução aquosa de AgNO_3 na reação, a qual ficou turva e formou um precipitado, que foi separado e lavado. O difratograma de raios X dessa amostra está apresentado na Figura 30, no qual observa-se apenas picos centrados em $27,8^\circ$, $32,1^\circ$ e $46,2^\circ$ referentes aos planos do AgCl . Dessa forma ficou comprovado que o Cl^- formado é proveniente da redução do ClO_4^- na reação.

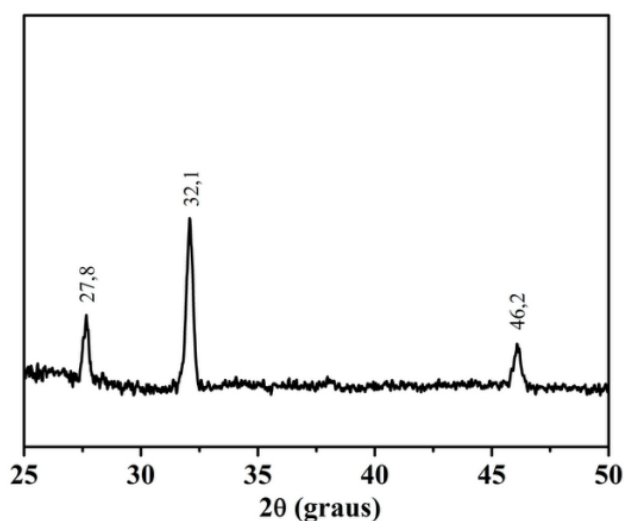
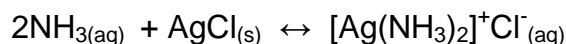


Figura 30: Difratograma de raios X do precipitado formado pela reação do HClO_4 , Mg^0 e AgNO_3 .

Na tentativa de eliminar o AgCl e obter nanocompósitos apenas com as nanopartículas de prata e grafeno no compósito, após o término da reação e durante as lavagens das fases, o material foi também lavado com NH_4OH , pois essa base reage com AgCl formando um complexo solúvel em meio aquoso:



Após a lavagem com a base, os filmes passaram de coloração violeta para cinza claro, e a fase aquosa foi lavada diversas vezes com água para que todo o complexo formado fosse retirado. Para comprovar se a lavagem foi eficiente, o filme foi novamente caracterizado e o difratograma de raios X está apresentado na Figura 31. Através do difratograma foi possível verificar que a lavagem com NH_4OH eliminou todo o AgCl , apresentando apenas picos referentes aos planos do grafite centrado em $26,7^\circ$ e da prata metálica centrados em $38,1^\circ$ e $44,4^\circ$.

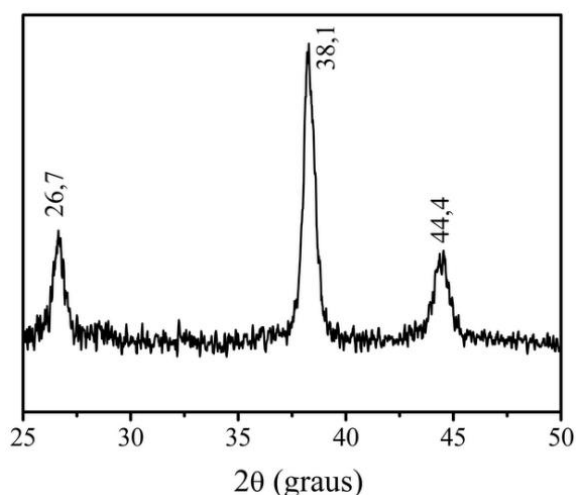


Figura 31: Difratograma de raios X da amostra **Gr/AgNPs** obtidas com HClO_4 após lavagem com NH_4OH .

A amostra **Gr/AgNPs** foi também caracterizada por MEV, e com as imagens obtidas foi notada a não-formação de grafeno, apenas de pequenos pedaços de grafite com NPs de prata. Então frente à inviabilidade da utilização do HClO_4 , optou-se para a realização de experimentos utilizando-se o ácido acético na concentração de 5 mol L^{-1} . Foram preparadas 3 amostras com diferentes concentrações iniciais de AgNO_3 (3×10^{-5} , $1,5 \times 10^{-5}$ e $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Uma amostra contendo apenas carbono também foi preparada para comparação, utilizando esse mesmo ácido.

Assim como foi realizado no trabalho desenvolvido no nosso grupo para preparação somente de grafeno^[45], neste trabalho também verificamos primeiramente a presença do grafite friccionado no papel e no magnésio, através

de medidas de difração de raios X, anteriormente a preparação dos compósitos. Os difratogramas estão apresentados na Figura 32.

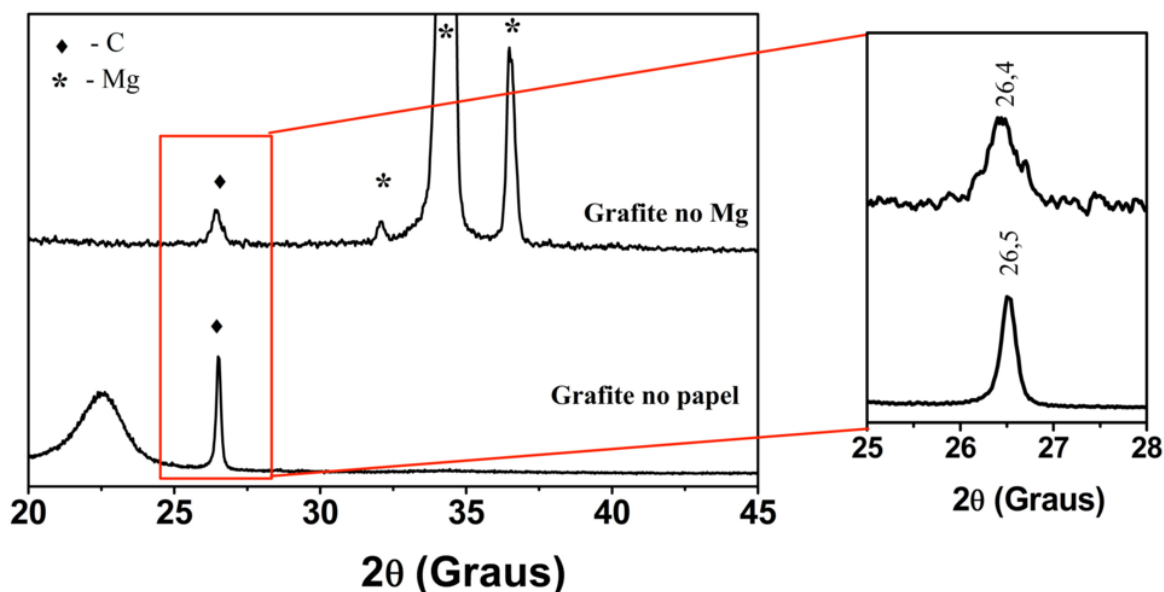


Figura 32: Difratograma de raios X do grafite sobre o papel e sobre as fitas de magnésio, e no detalhe à direita somente o pico (002) do grafite.

Pelos dados obtidos nos difratogramas pode-se notar a presença do pico referente ao grafite, centrado em aproximadamente 26° devido ao plano (002). Observa-se que houve um alargamento desse pico que sobre o papel tinha uma largura à meia altura de 0,165° e passou para 0,362° no grafite presente nas fitas de magnésio. Fazendo um comparativo com o trabalho realizado anteriormente no nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR), os valores encontrados pelos autores foram de 0,181° na superfície do papel e de 0,463° na superfície do magnésio.^[45] Com esses dados de largura à meia altura foi possível calcular o tamanho de cristalito de grafite ao longo do eixo c (L_c), com auxílio da lei de Sherrer (equação 1). Os valores encontrados foram de 100 nm para o grafite no papel e de 46 nm no grafite no magnésio. Sabendo-se que a distância entre as folhas no grafite é de ~0,335 nm estimou-se a quantidade de folhas empilhadas nas amostras, de aproximadamente 300 e de 140 folhas de grafeno para o grafite no papel e no magnésio, respectivamente.

$$D_{hkl} = k/\beta \cos(\theta) \quad (\text{eq. 1})$$

onde D =tamanho médio do cristalito, k = fator forma, λ = comprimento de onda, β = largura a meio altura do pico e θ = ângulo de Bragg em radianos.

Após a caracterização do grafite presente nas fitas de magnénio, as mesmas então foram adicionadas no ácido acético juntamente com AgNO_3 . Não foi visualizado mudanças drásticas na coloração da solução quando a concentração de AgNO_3 era pequena. Entretanto, em concentrações maiores a solução ficou com coloração marrom clara. As fitas de magnésio foram dissolvidas rapidamente nas reações. Após o tempo de 1 h de ultrassom as soluções foram mantidas sob agitação durante mais 1h e quando cessada foi observado a formação de um filme na interface líquido/líquido.

Todos os filmes compósitos e o filme somente de grafeno foram depositados em diferentes substratos para caracterização. Na Figura 33 estão presentes imagens fotográficas de todos os filmes obtidos. Pelas imagens fotográficas nota-se que a cor dos filmes **GrMg**, **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** é a mesma para todos (cinza claro), já na amostra com maior concentração de AgNO_3 (**Gr/AgNPs-c**) a cor do filme ficou mais escura, que pode ser devido à maior quantidade de NPs de Ag formada nesse compósito. Podemos notar também que todos os filmes possuem uma boa transparência.

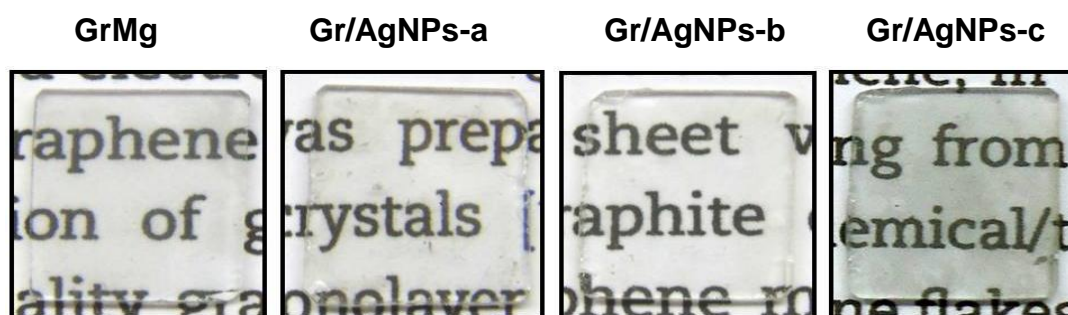


Figura 33: Imagens fotográficas dos compósitos **GrMg**, **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c**.

Todos os filmes foram caracterizados por difração de raios X e os difratogramas estão apresentados na Figura 34. No difratograma do **GrMg** é observado apenas um pico centrado em $26,5^\circ$ referente ao plano (002) do grafite, a largura meia altura encontrada desse pico foi de $0,563^\circ$ e comparando esse

valor com o grafite nas fitas de magnésio podemos notar que esse valor aumentou, indicando que o número de folhas de grafeno diminuiu na amostra depois que passou pelo processo de reação com o ácido. O número de folhas que era de ~140 folhas de grafeno empilhadas diminuiu para ~85 folhas no filme de **GrMg**.

Nos difratogramas dos filmes dos três compósitos obtidos podemos ver a presença dos picos centrados em 26,5° referente ao grafite e 38,1° que está relacionado ao plano (111) da prata metálica cúbica de fase centrada, comprovando a formação das NPs em todos os compósitos. Conforme aumenta-se a quantidade de AgNO_3 nas amostras, a relação de intensidade entre os picos em 26,5° e 38,1° muda, indicando que a quantidade de NPs de prata formada aumenta com o aumento da concentração de AgNO_3 , e que na amostra **Gr/AgNPs-c** ocorreu uma maior formação de NPs de prata. No detalhe na Figura 34 estão os difratogramas dos compósitos na região do pico (111) da prata, com tempo de aquisição maior, obtendo-se assim os difratogramas com melhor resolução.

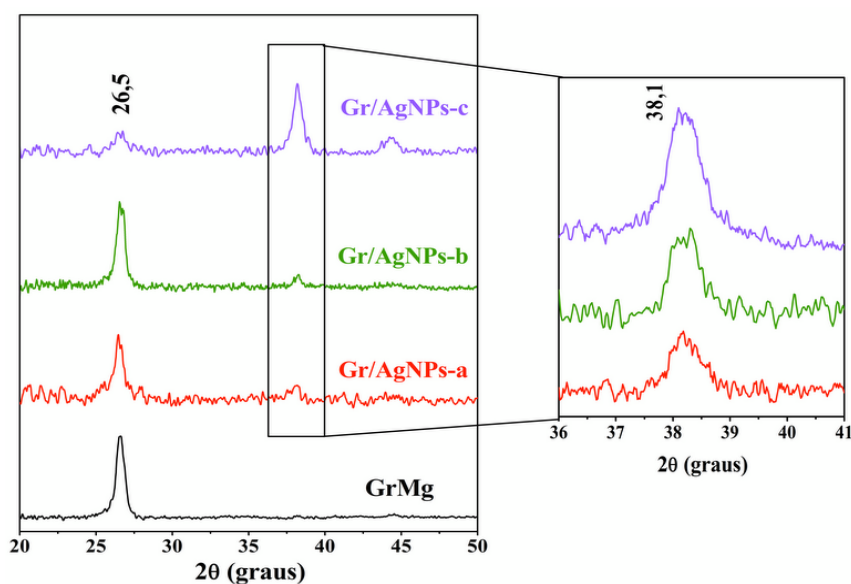


Figura 34: Difratogramas de raios X das amostras **GrMg**, **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b**, **Gr/AgNPs-c**, e o detalhe dos difratogramas das amostras com prata para melhor visualização do pico em 38,1°.

Todos os filmes também foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis e os espectros estão apresentados na Figura 35. Observa-se a presença de uma banda centrada em 265 nm, referente à transição $\pi-\pi^*$ do

grafite. Na amostra **Gr/AgNPs-c**, além dessa banda, há a presença de outra banda centrada em ~ 420 nm que é característica da banda plasmon das NPs de prata. A presença dessa banda nesse compósito é um indício da maior formação de NPs de prata, pois o aumento da intensidade da banda plasmon indica maior formação de NPs e seu deslocamento indica tamanhos maiores ou menores de NPs. Com os espectros UV-Vis foi possível notar que ocorreu maior formação de NPs de prata no compósito com maiores concentrações de AgNO_3 adicionada, corroborando com os dados observados por difração de raios X.

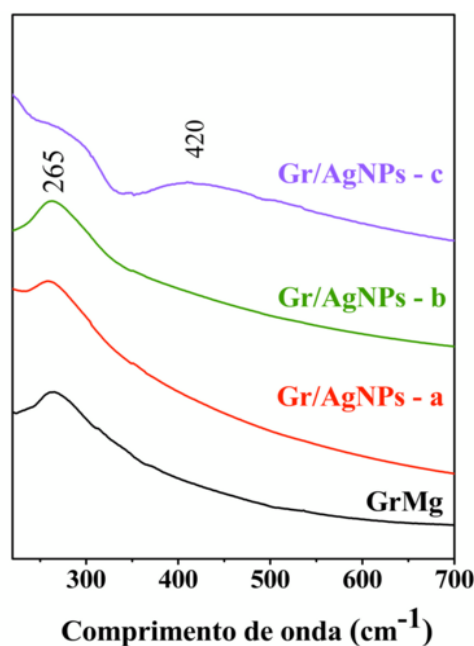


Figura 35: Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras **GrMg**, **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c**.

Todos os filmes sintetizados foram caracterizados por espectroscopia Raman. Essa técnica foi utilizada neste caso como ferramenta para monitorar a presença de grafeno nestas amostras. A Figura 36 ilustra os espectros obtidos junto ao espectro Raman do grafite.

Nota-se dos espectros que ocorreram mudanças nos perfis dos mesmos após a reação de esfoliação. O espectro Raman do grafite apresenta três bandas características, D, G e 2D centradas em 1356, 1580 e 2720 cm^{-1} respectivamente. A banda D nesse caso é pouco pronunciada devido a esse material apresentar poucos defeitos em sua estrutura.

Após a reação de esfoliação, o perfil dos espectros da amostra **GrMg** e dos compósitos mudaram, marcado principalmente pela intensificação da banda D,

que está relacionada a defeitos na estrutura de carbono, a presença dessa banda se deve a formação de pedaços de grafite com tamanho menores após todo o processo de exfoliação, gerando defeitos principalmente de borda no material.

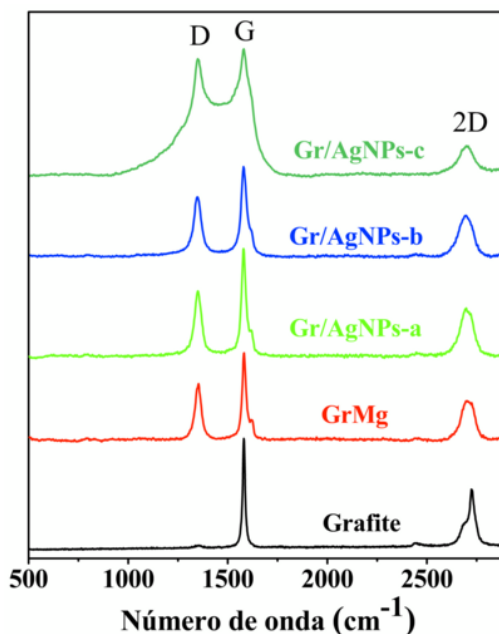


Figura 36: Espectros Raman da amostra de grafite e dos filmes de **GrMg**, **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c**, utilizando laser verde ($\lambda = 514$ nm).

Nos compósitos **Gr/AgNPs-a** e **Gr/AgNPs-b** o perfil dos espectros ficou parecido com o perfil do **GrMg**, mas a amostra **Gr/AgNPs-c**, com grande quantidade de NPs nos filmes, como verificado anteriormente pelas técnicas de espectroscopia UV-Vis e difração de raios X, apresentou um perfil bem diferente dos demais, apresentando as bandas D e G alargadas e intensas. Isto pode ter ocorrido devido à quantidade das NPs e como já mencionado anteriormente sabe-se que as NPs de prata, em determinadas quantidades e tamanhos, podem intensificar bandas do carbono nos espectros Raman.

Os espectros Raman das amostras, assim como os difratogramas de raios X, não permitem concluir precisamente sobre a formação ou não de grafeno na amostra. Claramente há uma grande quantidade de grafite (ou nano-grafite), mas folhas de grafeno ou “*few-layer graphene*” podem estar presentes nas amostras.

Para analisar melhor a morfologia dos filmes foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura de todas as amostras e as imagens estão presentes na Figura 37.

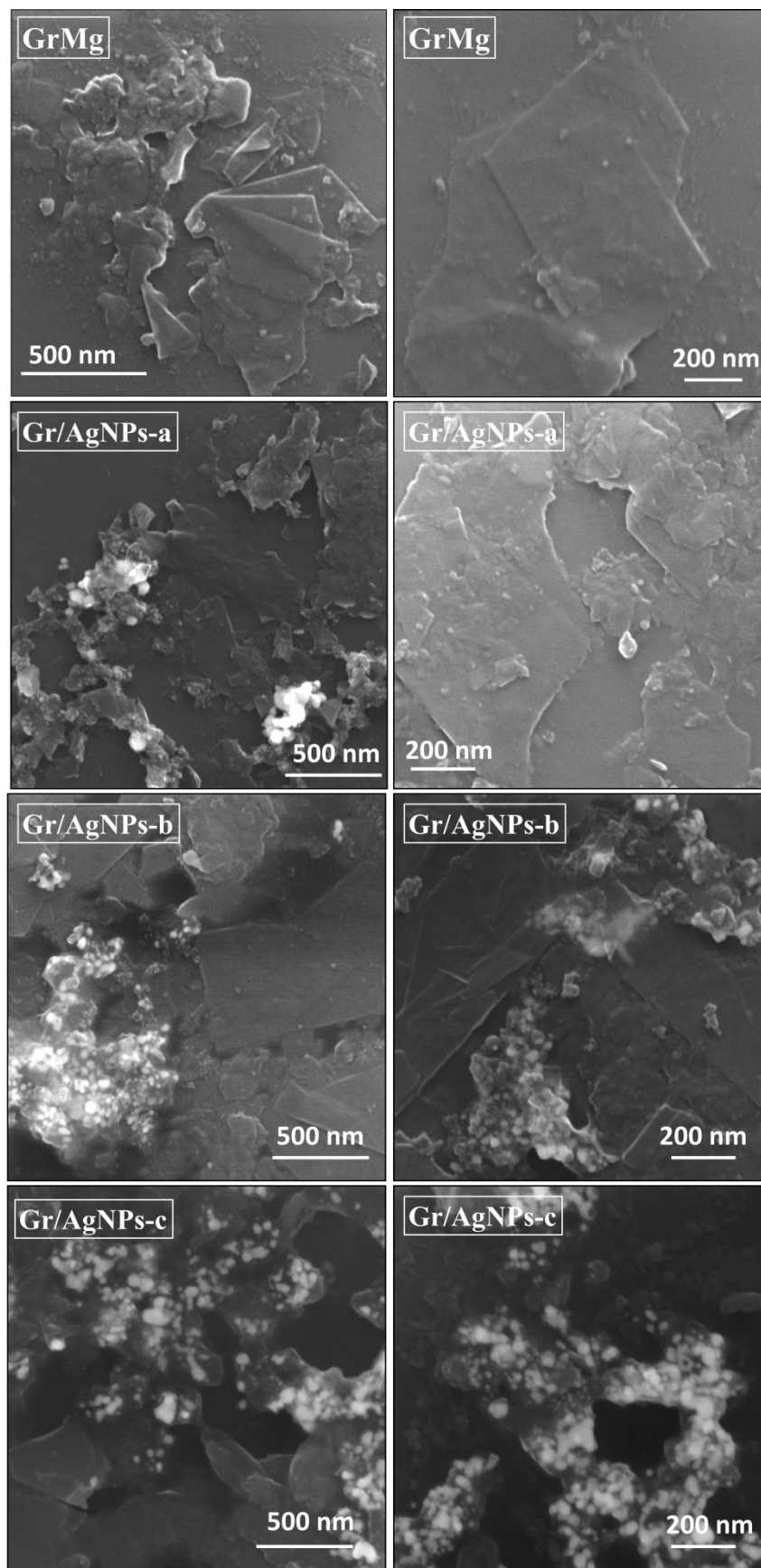


Figura 37: Imagens de MEV das amostras **GrMg**, **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c** depositadas sobre substratos de SiO₂.

Observa-se que a amostra **GrMg** apresenta quantidades de grafite, mas com diversas regiões que apresentam folhas isoladas, folhas essas que não são possíveis de verificar a altura por MEV. Nos filmes compósitos, em todas as amostras foi observada a presença das NPs de prata juntamente com algumas porções de grafite e folhas isoladas. Quanto maior a quantidade de AgNO_3 adicionada nas amostras maior é a quantidade de NPs formadas como mencionado anteriormente nas outras técnicas utilizadas, e maior também é a formação de aglomerados de partículas.

Todos os filmes obtidos também foram caracterizados por MET. As imagens da amostra **GrMg** estão apresentadas na Figura 38 (a-d). Nas imagens é possível notar a presença de folhas empilhadas de grafeno por toda a amostra, juntamente com porções de grafite remanescentes da síntese. Com essa técnica foi possível então comprovar a formação de algumas folhas de grafeno na amostra.

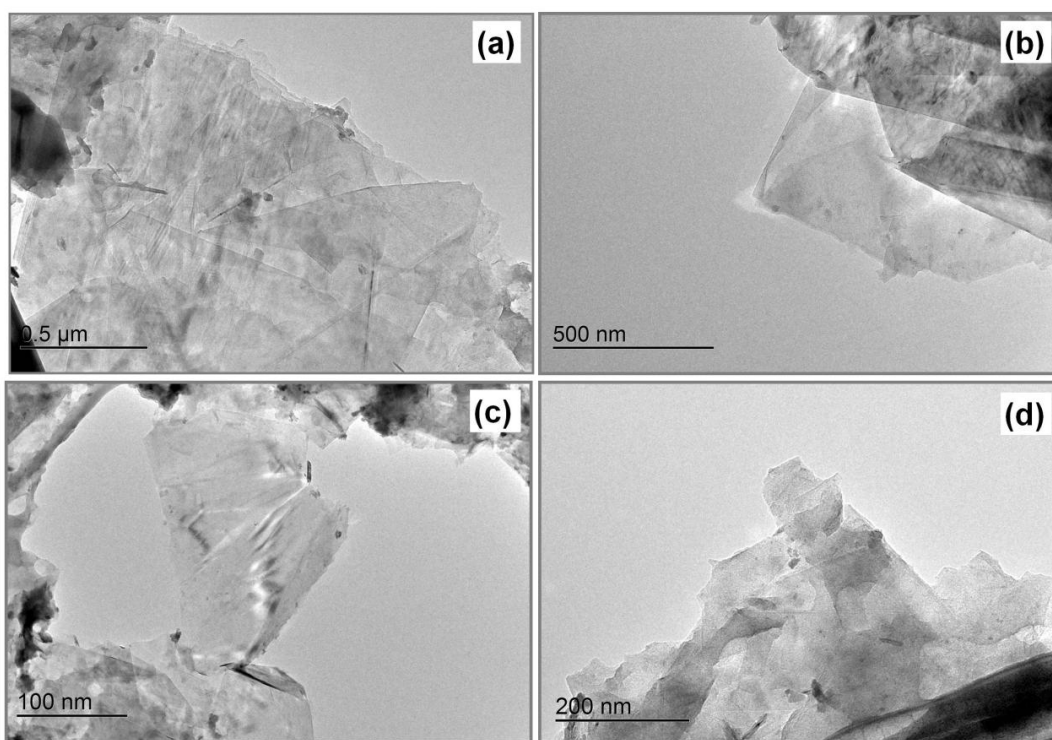


Figura 38: Imagens MET do filme de **GrMg** (a-d).

Na Figura 39 estão presentes as imagens de MET, juntamente com os histogramas mostrando a distribuição de tamanho das NPs, dos filmes compósitos, **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c**. Podemos ver que além

da presença de folhas isoladas de grafeno em todos os compósitos, nota-se também a presença das AgNPs homogeneamente distribuídas pelo filme, intimamente ligadas às folhas de grafeno. Foi observado também a presença de algumas NPs entre as folhas. Quanto maior a quantidade de AgNO_3 adicionado nos compósitos, maior a quantidade de NPs de prata nos filmes, corroborando dados obtidos com as técnicas discutidas anteriormente. Na amostra **Gr/AgNPs-c** foi observado a presença de NPs com tamanhos heterogeneos por toda a amostra, apresentando regiões com NPs de tamanhos de 30 nm e outras com 90 nm e regiões com NPs se coalescendo ou com aglomerados.

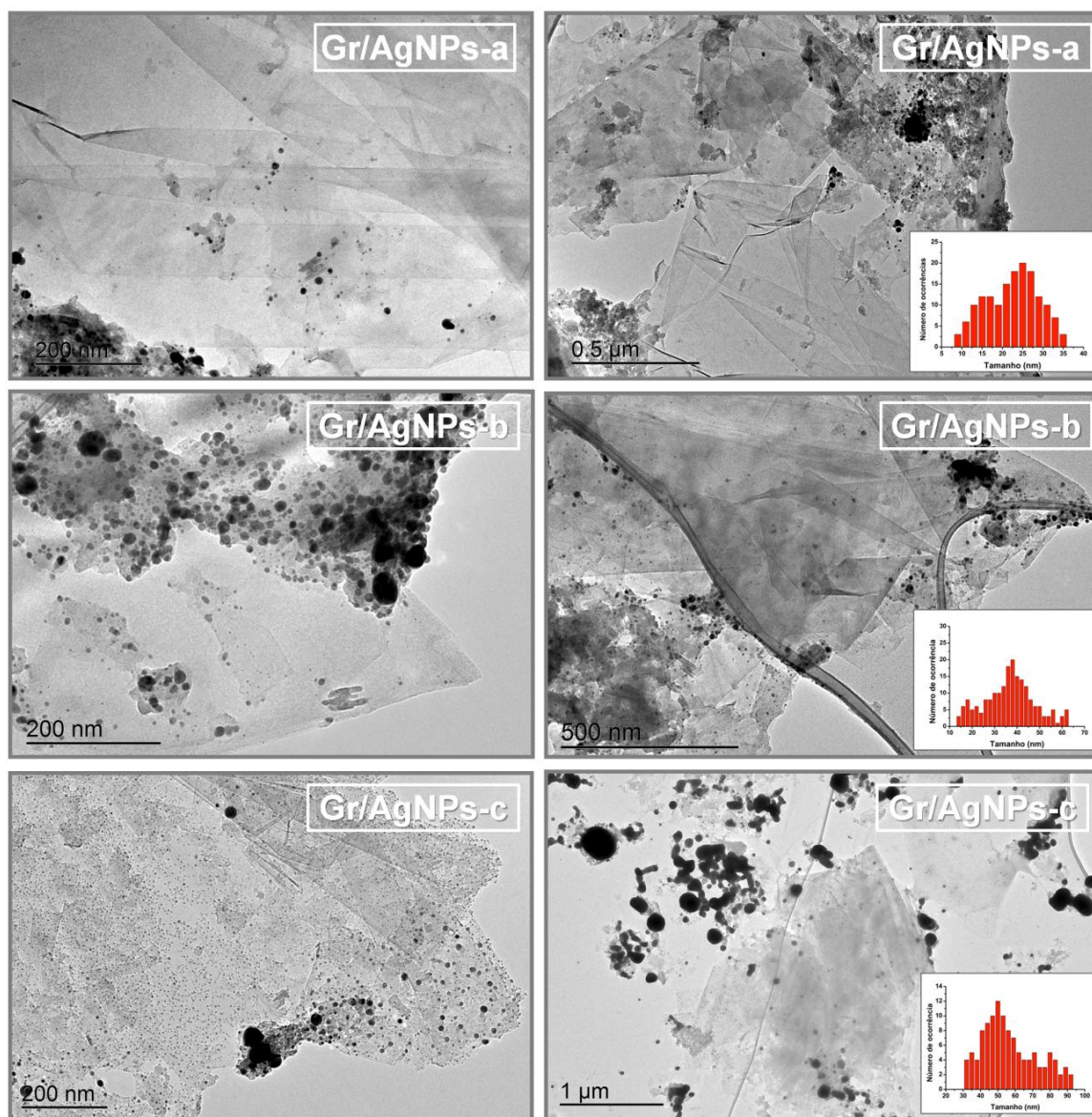


Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c**.

Para determinar o tamanho médio das NPs nos filmes compósitos foi utilizado apenas as partículas dispersas nos filmes. O tamanho das nanopartículas encontrado foi de 10-35 nm, 15-50 nm e 30-90 nm para as amostras **Gr/AgNPs-a**, **Gr/AgNPs-b** e **Gr/AgNPs-c** respectivamente.

A espessura das folhas de grafeno da amostra **GrMg** foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM), e as imagens estão apresentadas na Figura 40.

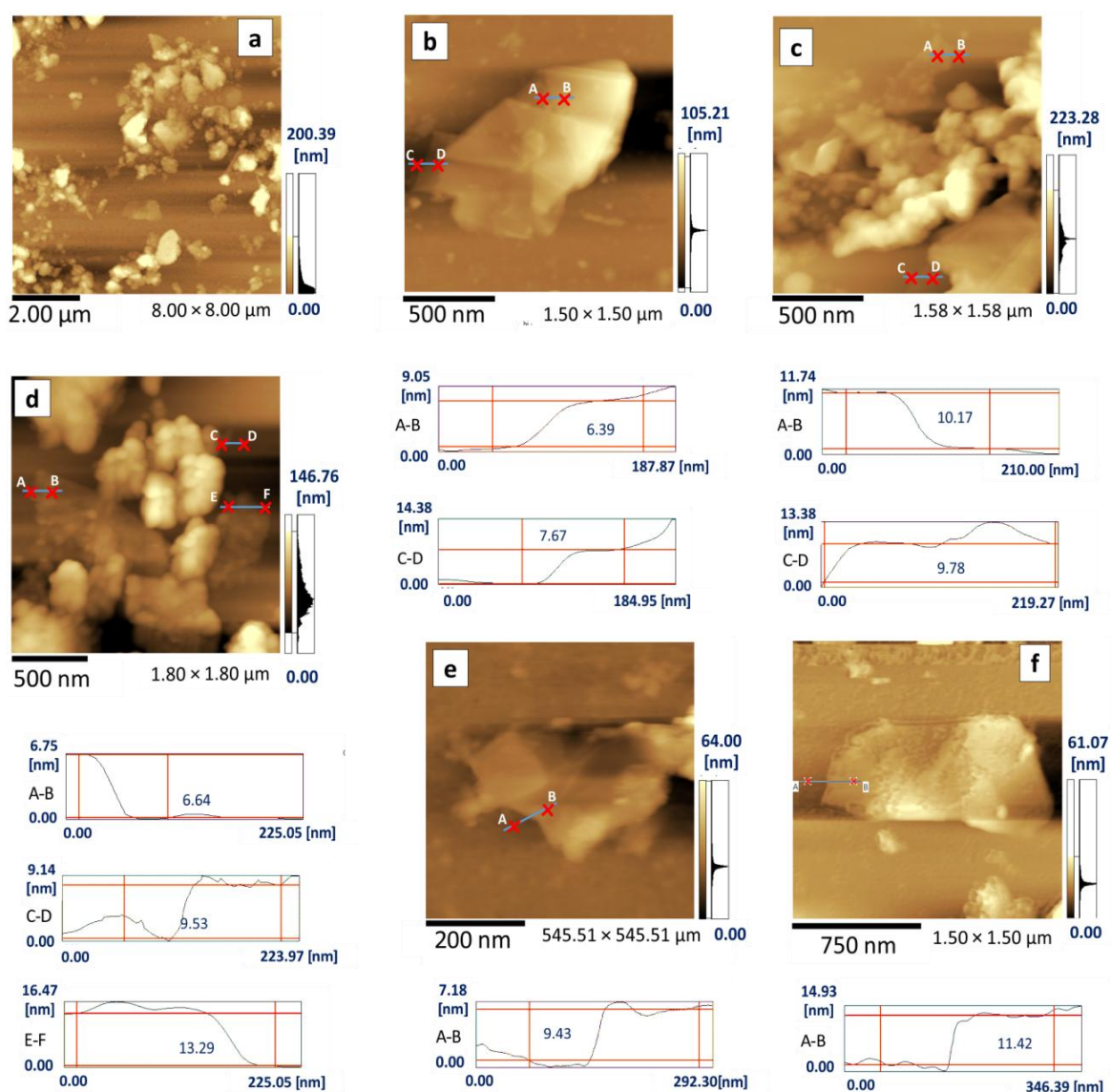


Figura 40: Imagens de microscopia de força atômica, (a) da amostra GrMg de forma geral, (b-f) folhas isoladas juntamente com as linhas de varredura.

A imagem ilustrada na Figura 40(a) apresenta a amostra de forma geral, na qual pode-se ver a presença de folhas isoladas e estruturas maiores que são referentes ao grafite. É possível observar diversas folhas (figura 40 (b-f)), algumas com bordas definidas, estruturas dobradas ou empilhadas, conforme visto também nas imagens de MEV e MET. O perfil de altura das imagens é apresentado logo ao lado das imagens, correspondendo às linhas de varredura mostrada nas imagens (A-B, C-D). As espessuras medidas estão dentro de ~6,0 a 13,0 nm, valor referente a grafite com aproximadamente 20-40 folhas.

Com todas as caracterizações utilizadas, foi possível comprovar que a proposta do método mecanoquímico foi eficiente para formação de AgNPs, mas não ocorreu a formação de grafeno, mas sim de uma mistura de grafite e algumas folhas de grafeno.

Essa rota é inédita para obtenção de compósitos de grafeno/grafite com NPs metálicas, pois os compósitos foram obtidos em uma única etapa de síntese, e as NPs foram reduzidas apenas com o hidrogênio liberado durante a reação do magnésio com o ácido acético, sem a necessidade de nenhum outro redutor e nenhum estabilizante.

Utilizando as diferentes técnicas de caracterizações como raios X, UV-Vis e microscopias foi observado que conforme aumenta-se a quantidade de AgNO_3 adicionada na reação, maior é a quantidade de NPs formadas, afetando diretamente o seu tamanho médio.

Realizaram-se alguns testes preliminares para síntese de compósitos a partir dessa rota mecanoquímica, utilizando HAuCl_4 como precursor para tentar sintetizar NPs de ouro. Com as caracterizações realizadas para os filmes, foi possível verificar também que utilizando essa rota é possível a preparação dos compósitos utilizando outros sais para formação de diferentes partículas.

Todos os diferentes materiais obtidos e discutidos em ambas as rotas foram aplicados como substrato SERS em ensaios Raman e serão discutidos no próximo tópico.

4.3 MEDIDAS DE INTENSIFICAÇÃO SERS

A possibilidade da utilização de todos os filmes como substrato para SERS foi testada utilizando-se o composto 4-ATP (4-aminotiofenol) como molécula-sonda (Figura 41). Essa molécula foi escolhida porque moléculas contendo grupos tióis estão entre as mais utilizadas para aplicação em SERS, pois reagem quimicamente com ouro, prata e cobre, formando assim ligações estáveis metal-enxofre. No entanto os grupos amino são também conhecidos por interagirem fortemente com superfícies metálicas. Muitos trabalhos da literatura que aplicam os materiais em SERS utilizam essa molécula.^[84,158-159]

Todos os espectros SERS dos compósitos sintetizados em ambas as rotas serão discutidos em conjunto para melhor comparação.

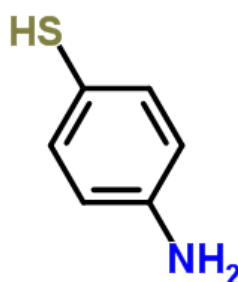


Figura 41: Ilustração da molécula de 4-aminotiofenol.

Na Figura 42 estão ilustrados os espectros Raman do 4-ATP no estado sólido e em solução (1×10^{-2} mol L⁻¹), gotejada em substratos de vidro.

No espectro do 4-ATP sólido observa-se a presença de várias bandas, entre elas duas mais intensas centradas em 1085 cm⁻¹ e 1590 cm⁻¹ referentes ao estiramento de C-S e C-C, respectivamente. Outras bandas menos pronunciadas podem ser observadas em 1168 e 1485 cm⁻¹. No espectro do 4-ATP gotejado no vidro nota-se a presença apenas de duas bandas centradas em 1090 cm⁻¹ e 1590 cm⁻¹.^[94,160]

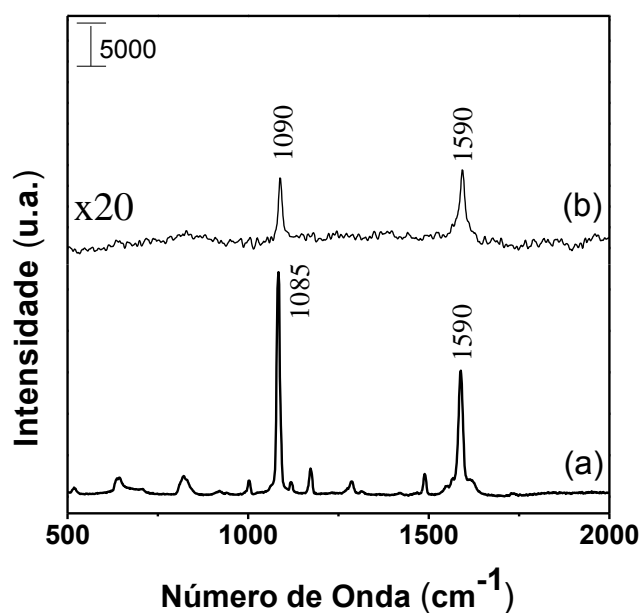


Figura 42: Espectros Raman do 4-ATP (a) no estado sólido e (b) em solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ gotejada sobre substrato de vidro.

Os espectros Raman de soluções de 4-ATP gotejadas nos filmes de grafeno (**rGO1**, **rGO2** e **GrMg**), no filme apenas de NPs de prata e em todos os filmes compósitos obtidos nas duas rotas de síntese utilizadas, estão mostrados na Figura 43.

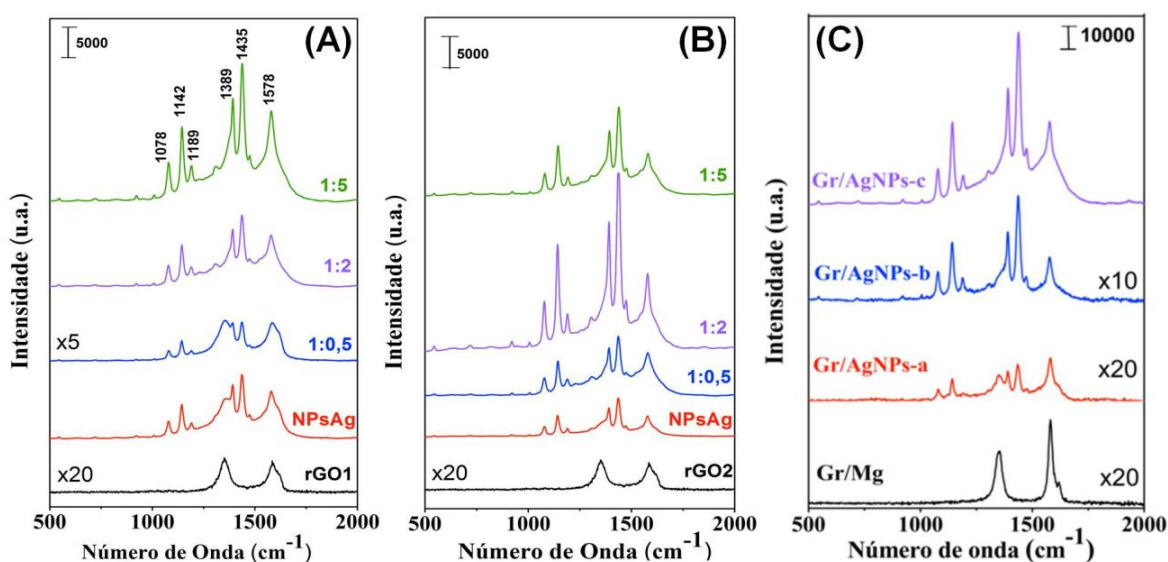


Figura 43: Espectros Raman de $30 \mu\text{L}$ de solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de 4-ATP gotejado sobre os filmes obtidos, (A) pela rota 1 usando GO, (B) pela rota 1 usando rGO e (C) pela rota 2.

No espectro do 4-ATP gotejado nos filmes apenas de materiais de carbono (**rGO1**, **rGO2** e **GrMg**) foi observado apenas as bandas D e G referentes a esse material. No entanto, diferenças perceptíveis na intensidade das bandas são observadas nos espectros do 4-ATP sobre as nanopartículas de prata e em todos os compósitos rGO/AgNPs, em comparação com o espectro obtido apenas do sólido do 4-ATP (Figura 42). Em todos os espectros são observados deslocamentos e aumentos na intensidade de algumas bandas, como por exemplo as bandas em 1090 cm^{-1} ($\nu\text{C-S}$) e 1590 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$) no sólido 4-ATP, se deslocam para 1078 cm^{-1} e 1578 cm^{-1} nos compósitos. Essas mudanças indicam a formação da ligação Ag-S entre grupos tióis e superfície das nanopartículas de prata.^[84,88] Além disso, outras três bandas foram bastante intensificadas: 1142 , 1389 e 1435 cm^{-1} referentes aos modos δCH , e a combinação $\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$ e $\delta\text{CC} + \nu\text{CH}$, respectivamente, que possuem simetria do tipo b_2 , enquanto as bandas 1189 e 1078 cm^{-1} com menores intensidades, possuem simetria do tipo a_1 . Alguns trabalhos da literatura reportam que a intensificação dos modos b_2 do 4-ATP representam a existência de transferência de carga entre as moléculas do 4-ATP e o metal, e o aumento significativo dos modos a_1 está relacionado com o aumento do campo eletromagnético entre as NPs.^[72,96,161-162]

No nosso trabalho, a intensificação das bandas referentes aos modos b_2 são mais significativas que a dos modos a_1 , indicando dessa forma que está ocorrendo o mecanismo de transferência de carga. Entretanto acredita-se que parte da intensificação observada nos experimentos SERS é devida também ao efeito eletromagnético, dessa forma ambos os mecanismos de intensificação podem estar envolvidos.

Todas as atribuições referentes aos espectros descritos anteriormente estão sumarizadas na Tabela 6.

Pela Figura 43 percebe-se também que os nanocompósitos com maiores intensificações Raman foram **rGO1/AgNPs-1/5**, **rGO2/AgNPs-1/2** e **Gr/AgNPs-c**. Isso aconteceu devido às características de cada uma dessas amostras: nas amostras **rGO1/AgNPs-1/5** e **Gr/AgNPs-c** provavelmente essa maior intensificação ocorreu devido à quantidade e tamanho das NPs. Já na amostra **rGO2/AgNPs-1/2**, ao tamanho e presença de *hot-spot*. Dessa forma esses três filmes foram testados com diferentes concentrações de 4-ATP, e os espectros Raman coletados estão apresentados na Figura 44.

Tabela 6: Atribuições das bandas do 4-ATP presentes nos espectros Raman^[84,158, 161,163-165]

Sólido 4-ATP	4-ATP $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nos compósitos	Atribuições*
520		γCCC
	540	γCCC
635		γCCC
	720	$\pi\text{CH} + \pi\text{CS} + \pi\text{CC}$
	920	πCH
820		πCH
1003	1005	$\gamma\text{CC}, \gamma\text{CCC}$
1084	1077	νCS
1120		δCH
	1141	δCH
1173	1187	δCH
1286		νCH
1315	1300	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$
	1390	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH}$
	1435	$\delta\text{CC} + \nu\text{CH}$
1490	1472	δCC
1590	1577	νCC
1620		δNH

* Atribuições para os espectros Raman do 4-ATP são denotadas da seguinte forma: ν = estiramento; δ e γ = torção; π = *wagging*.

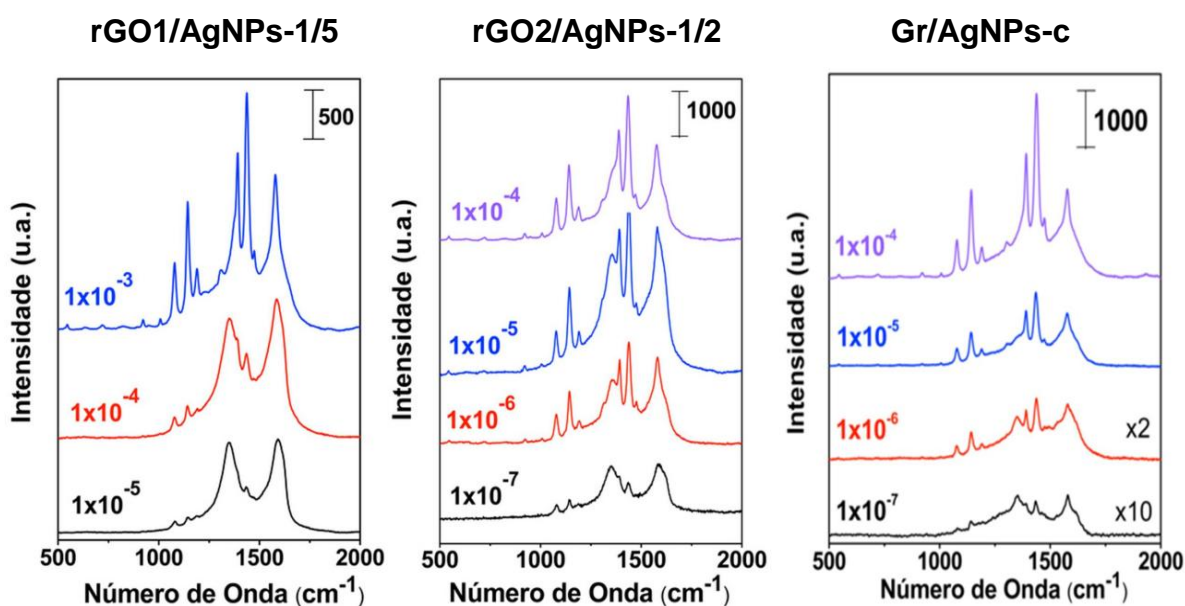


Figura 44: Espectros Raman de 30 μ L de solução do 4-ATP com diferentes concentrações, gotejados sobre os filmes **rGO1/AgNPs-1/5**, **rGO2/AgNPs-1/2** e **Gr/AgNPs-c**.

Com as variações nas concentrações do 4-ATP verifica-se que quanto maior a concentração maior é a intensificação das bandas relacionadas ao 4-ATP, em todas as amostras, devido à maior quantidade de moléculas detectadas pelo laser e adsorvida pelos compósitos.

Nos espectros Raman com menores concentrações de 4-ATP é possível observar que as bandas D e G do grafeno estão mais pronunciadas, e as bandas do 4-ATP são menos intensas.

A menor concentração observada para a amostra **rGO1/AgNPs-1/5** foi de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e para as amostra **rGO2/AgNPs-1/2** e **Gr/AgNPs-c** foi de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Para essas três amostras foi calculado o fator de intensificação (EF), utilizando a fórmula:^[166]

$$EF = (I_{\text{SERS}} \times N_{\text{normal}}) / (I_{\text{normal}} \times N_{\text{SERS}})$$

onde I_{SERS} é a intensidade Raman da banda 1085 cm^{-1} para cada substrato SERS, I_{normal} é a intensidade dessa mesma banda para adsorbatos no vidro, N_{normal} e N_{SERS} são o número de moléculas detectadas para Raman normal (vidro) e em SERS (compósitos) respectivamente. A escolha da banda 1085 cm^{-1} foi devido a essa banda estar presente no espectro do 4-ATP pingado somente no vidro para

poder comparar. A banda 1590 cm^{-1} não foi escolhida podendo ser afetada pela presença do rGO nos compósitos, pois esse também apresenta uma banda nessa região.

O fator de intensificação encontrado foi de $1,1 \times 10^3$, $1,2 \times 10^5$ e $5,2 \times 10^4$ para as amostras **rGO1/AgNPs-1/5**, **rGO2/AgNPs-1/2**, **Gr/AgNPs-c**, respectivamente, indicando que a amostra **rGO2/AgNPs-1/2** foi a que apresentou melhor intensificação SERS frente ao adsorbato 4-ATP.

Como previamente discutido na difração de raios X, TEM e TGA as amostras **rGO2/AgNPs-1/2** e **rGO1/AgNPs-1/5** apresentam tamanho (20-60 nm) e quantidade (67%) de NPs similares, dessa forma era esperado que o efeito SERS para essas amostras fossem semelhantes. Mas uma das explicações para a amostras **rGO2/AgNPs-1/2** apresentar melhor resultado, é com relação à disponibilidade das nanopartículas nos compósitos. Como observado nas imagens de MEV das amostras, as nanopartículas estão mais disponíveis na superfície do rGO na amostra **rGO2/AgNPs-1/2**, o que não aconteceu com as amostra **rGO1/AgNPs-1/5**, podendo dessa forma a adsorção das NPs com o adsorbato ser melhor. Observando as imagens da amostra **Gr/AgNPs-c** também nota-se que as NPs estão recobertas pelo carbono formado sendo uma desvantagem nessa amostra para aplicação como substrato SERS.

Um outro fator que pode ter feito a amostra **rGO2/AgNPs-1/2** ter a melhor intensificação é com relação a presença de pontos de *hot-spots* indicados por setas vermelhas na imagem de MET apresentada na Figura 45. Nas amostras **Gr/AgNPs-c** e **rGO1/AgNPs-1/5** em poucos lugares foi observada a presença de *hot-spots* e na maioria estavam recobertos por carbono, o que pode ter influenciado no desempenho dessa amostra.

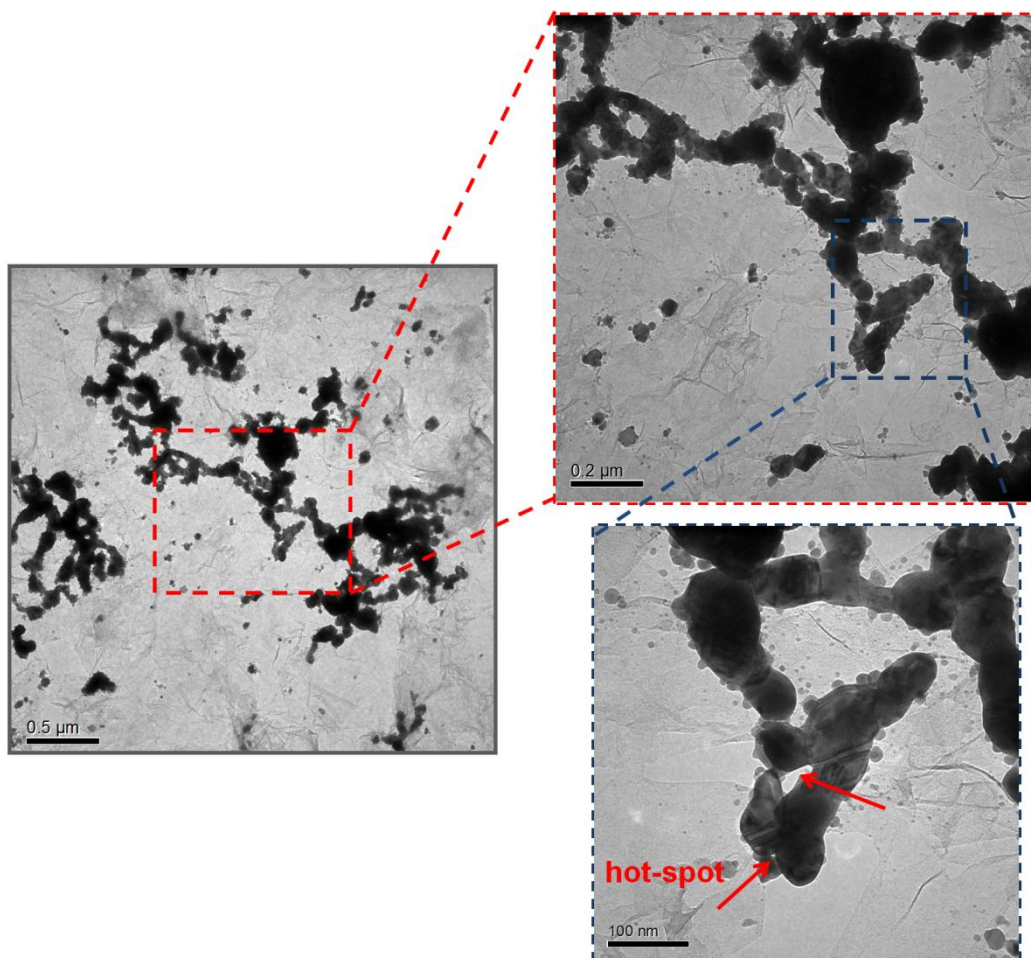


Figura 45: Imagem de MET da amostra rGO2/AgNPs-1/2, setas em vermelho indicando a presença de *hot-spots*.

Essa diferença na disponibilidade das NPs sobre as folhas de grafeno está relacionada com a forma de obtenção dos compósitos. Pela rota 1, na síntese dos compósitos utilizando rGO, primeiramente foi obtido o filme de rGO na interface e depois ocorreu a redução das NPs, e as mesmas que estavam na fase aquosa migraram para a interface. Já nas amostras utilizando GO (rota 1) ou grafite (rota 2) como material de partida, a síntese do compósito e a formação das NPs ocorreram concomitantemente, fazendo com que as NPs ficassem no meio das folhas de grafeno e consequentemente mais protegidas dificultando a adsorção do 4-ATP nas NPs.

Como mencionado anteriormente, a amostra rGO/AgNPs-1/2 foi sintetizada utilizando diferentes balões e a sua morfologia não foi alterada, mas sua espessura mudou consideravelmente. Essas amostras foram também testadas como substratos SERS na tentativa de verificar se a espessura do filme

compósitos modifica a intensidade dos espectros. Para esse teste, foi gotejado 30 μL de 4-ATP com concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nos dois filmes com espessuras distintas e após 24h foram feitas as medidas SERS, os espectros estão apresentados na Figura 46. Verifica-se que não houve mudanças significativas com relação à intensidade das bandas referentes ao 4-ATP, indicando que a espessura dos filmes não interferiu na aplicação para SERS.

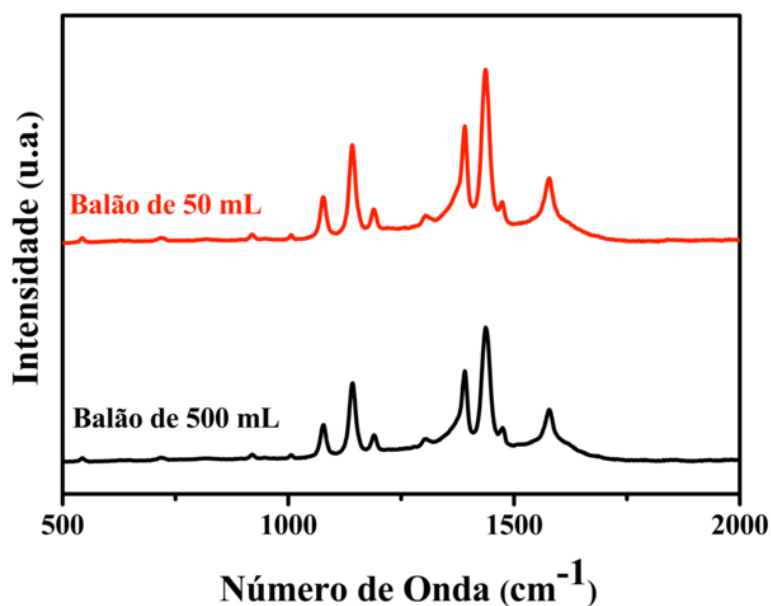


Figura 46: Espectros SERS do 4-ATP ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) gotejado nos filmes rGO2/AgNPs-1/2 sintetizados no balão de 50 mL e 500 mL.

Com os resultados obtidos para medidas de intensificação SERS, notou-se que principalmente a amostra **rGO2/AgNPs-1/2** possui grande potencial para essa aplicação, apresentando resultados melhores que seus materiais isolados (NPs de prata e rGO), indicando que nos compósitos ocorreu efeito sinérgico entre o grafeno e as NPs.

A Tabela 7 apresenta os resultados de SERS de outros trabalhos da literatura utilizando como molécula alvo o 4-ATP ou outros adsorbatos, para comparação com o compósito sintetizado nesse trabalho.

Tabela 7: Dados comparativos da literatura de nanocompósitos aplicados em SERS.

Amostra	Forma	Molécula	Concentração (mol L ⁻¹)	EF	Ref.
Au-rGO	Filme	rodamina B	1×10 ⁻⁹	-	[103]
Ag/rGO	Dispersão	4-ATP	1×10 ⁻⁸	1,3×10 ¹⁰	[108]
AgNPs/fGO	Filme	PPH ₃	5×10 ⁻⁸	-	[102]
AgNPs	Dispersão	4-ATP	5×10 ⁻⁷	-	[160]
GO/AgNPs	Dispersão	4-MPy	1×10 ⁻⁷	5,1×10 ⁷	[107]
rGO/AgNPs	Filme	4ATP	1×10 ⁻⁷	1,2 ×10 ⁵	Este trabalho
rGO/Ag	Sólido	CV	1×10 ⁻⁶	2,3×10 ⁴	[167]
Ag/GNs	Dispersão	TNT	1×10 ⁻⁷	-	[168]
Ag-GO	Dispersão	CV	-	1,6 ×10 ⁵	[95]
GOAg	Dispersão	rodamina 6G	8×10 ⁻⁶	-	[97]
AgNPs-GE	Filme	rodamina 6G	1×10 ⁻⁶	2,7×10 ⁵	[169]
Ag/4ATP/Au	Filme SAMs	4-ATP	-	4,5 ×10 ⁵	[161]
rGO/AuNP	Filme	4-ATP	0,1×10 ⁻⁶	5,6 ×10 ⁵	[140]
AgCN	Dispersão	4-ATP	1×10 ⁻⁶	-	[170]
Ag/Graphene	Sólido	Adenina	1×10 ⁻⁴	-	[96]

Com base nos dados mostrados na Tabela 7 podemos perceber que comparado com outros trabalhos da literatura, a amostra com melhor desempenho para SERS obtido neste trabalho está entre as melhores, possuindo o grande diferencial de ser sintetizado em uma única etapa de síntese, principalmente os compósitos obtidos através da rota 2, sem a necessidade de procedimentos de pós-síntese para obtenção de filme. A grande vantagem do nosso método de obtenção do compósito é que não há necessidade de estabilizante para as NPs, pois o grafeno fez o papel desse, facilitando a obtenção dos compósitos.

5. CONCLUSÕES

Baseado no objetivo inicial desse projeto conclui-se que o trabalho desenvolvido cumpriu com êxito os objetivos almejados para síntese, caracterização e aplicação dos compósitos de grafeno com nanopartículas de prata.

A obtenção de GO e rGO por meio da esfoliação química do grafite se mostrou eficaz obtendo-se uma quantidade grande de material e dessa forma demonstrando eficiência para síntese de nanocompósitos de rGO/AgNPs.

A interface líquido-líquido atuou na formação de todos os nanocompósitos de NPs de prata e grafeno, nas diferentes rotas utilizadas, na formação de filmes finos auto-montados na interface, onde foi possível notar que a interface serviu tanto como um meio reacional como para estabilização de rGO, impedindo sua precipitação.

As sínteses dos nanocompósitos rGO/AgNPs utilizando o GO ou o rGO como matriz de carbono são simples e as amostras sintetizadas com diferentes proporções entre os componentes obtidas na forma de filme podem ser depositadas em diferentes tipos de substrato. Nos compósitos utilizando GO como material de partida constatou-se que em temperatura ambiente o redutor foi eficiente para reduzir concomitantemente o GO e os íons Ag^+ , e os compósitos obtidos utilizando apresentaram NPs recobertas por folhas de grafeno. Já os compósitos obtidos a partir do rGO apresentaram as NPs mais disponíveis na superfície das folhas.

Com as diferentes técnicas utilizadas, foi possível observar que conforme aumenta-se a concentração de AgNO_3 no início da reação, se obtém compósitos com diferentes quantidades e tamanhos de AgNPs, e devido a isso ocorreram mudanças na espessura, rugosidade e transmitância dos filmes.

Com a mudança apenas no tamanho do balão utilizado nas sínteses pode-se obter filmes com espessuras e transmitâncias diferentes, sem mudar a morfologia do filme, indicando que a rota possibilita que propriedades importantes de filmes finos podem ser controladas apenas mudando o diâmetro do balão para a síntese.

Utilizando o método mecanoquímico desenvolvido no nosso grupo de pesquisa, atrelado com reações interfaciais, foi possível obter filmes de nanocompósitos contendo NPs de prata e uma mistura de grafite e grafeno. O hidrogênio formado durante a reação do ácido com o magnésio foi eficiente na redução dos íons de Ag^+ durante a síntese do compósito, sem a necessidade de acrescentar outro redutor, sendo esta uma rota inovadora para preparação de compósitos de grafeno com nanopartículas metálicas em uma única etapa de síntese.

Todos os compósitos nas diferentes rotas não necessitaram de etapas pré- ou pós-síntese para obtenção de filmes, facilitando dessa forma a aplicação como substrato para SERS.

Todos os filmes compósitos obtidos pelas diferentes rotas possuem intensificação Raman (SERS), e pelos espectros Raman foi possível notar que o tamanho médio das NPs e formação de alguns aglomerados entre as NPs, são fatores importantes para obter melhores resultados.

O filme **rGO2/AgNPs-1/2** foi o que apresentou maior fator de intensificação frente ao adsorbato testado (4-ATP), devido à forma e tamanho das AgNPs e à presença de *hot-spots* nesse filme compósito.

Como considerações finais, o trabalho apresenta rotas inéditas e inovadoras de preparação de diferentes nanocompósitos, em uma única etapa de síntese, na forma de filmes finos, transparentes, que podem ser estendidos para outros compósitos grafeno/metal podendo obter materiais para diferentes aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZARBIN, A. J. G., Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p.1469-1479, 2007.
- [2] RAO, C. N. R., CHEETHAM, A. K., Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p.2887-2894, 2001.
- [3] KIM, K., CARROLL, D. L., Roles of Au and Ag nanoparticles in efficiency enhancement of poly(3-octylthiophene)/C[sub 60] bulk heterojunction photovoltaic devices. **Applied Physics Letters**, v. 87, p.203113-203113, 2005.
- [4] SEGER, B., KAMAT, P. V., Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.7990-7995, 2009.
- [5] PALANISAMY, S., KARUPPIAH, C., CHEN, S.-M., Direct electrochemistry and electrocatalysis of glucose oxidase immobilized on reduced graphene oxide and silver nanoparticles nanocomposite modified electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p.164-169, 2014.
- [6] LI, M.-G., SHANG, Y.-J., GAO, Y.-C., WANG, G.-F., FANG, B., Preparation of novel mercury-doped silver nanoparticles film glassy carbon electrode and its application for electrochemical biosensor. **Analytical Biochemistry**, v. 341, p.52-57, 2005.
- [7] XU, H., ZENG, L., XING, S., SHI, G., XIAN, Y., JIN, L., Microwave-radiated synthesis of gold nanoparticles/carbon nanotubes composites and its application to voltammetric detection of trace mercury(II). **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.1839-1843, 2008.
- [8] HE, S., LIU, K.-K., SU, S., YAN, J., MAO, X., WANG, D., HE, Y., LI, L.-J., SONG, S., FAN, C., Graphene-Based High-Efficiency Surface-Enhanced Raman Scattering-Active Platform for Sensitive and Multiplex DNA Detection. **Analytical Chemistry**, v. 84, p.4622-4627, 2012.

- [9] ARSAT, R., BREEDON, M., SHAFIEI, M., SPIZZIRI, P. G., GILJE, S., KANER, R. B., KALANTAR-ZADEH, K., WLODARSKI, W., Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications. **Chemical Physics Letters**, v. 467, p.344-347, 2009.
- [10] LEE, J., AHMED, S. R., OH, S., KIM, J., SUZUKI, T., PARMAR, K., PARK, S. S., LEE, J., PARK, E. Y., A plasmon-assisted fluoro-immunoassay using gold nanoparticle-decorated carbon nanotubes for monitoring the influenza virus. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 64, p.311-317, 2015.
- [11] YANG, G.-W., GAO, G.-Y., WANG, C., XU, C.-L., LI, H.-L., Controllable deposition of Ag nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation. **Carbon**, v. 46, p.747-752, 2008.
- [12] SONG, J., JANG, J., Antimicrobial polymer nanostructures: Synthetic route, mechanism of action and perspective. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 203, p.37-50, 2014.
- [13] HELI, H., PISHAHANG, J., Cobalt oxide nanoparticles anchored to multiwalled carbon nanotubes: Synthesis and application for enhanced electrocatalytic reaction and highly sensitive nonenzymatic detection of hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta**, v. 123, p.518-526, 2014.
- [14] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nature Material**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [15] GEIM, A. K., Graphene: Status and Prospects. **Science**, v. 324, p.1530-1534, 2009.
- [16] ZARBIN, A. J. G., OLIVEIRA, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, p.1533-1539, 2013.
- [17] INAGAKI, M., KIM, Y. A., ENDO, M., Graphene: preparation and structural perfection. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.3280-3294, 2011.
- [18] CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p.109, 2009.

- [19] LIMA, D. B., Variações do grafeno: uma abordagem AB-INITIO de novas estruturas bidimensionais, **Tese de Doutorado**, Engenharia Elétrica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- [20] JANG, B., ZHAMU, A., Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, p.5092-5101, 2008.
- [21] ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J. W., POTTS, J. R., RUOFF, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, p.3906-3924, 2010.
- [22] SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S. I., SEAL, S., Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, p.1178-1271, 2011.
- [23] ALWARAPPAN, S., ERDEM, A., LIU, C., LI, C.-Z., Probing the Electrochemical Properties of Graphene Nanosheets for Biosensing Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.8853-8857, 2009.
- [24] GEIM, A. K. K., PHILIP. , A versatilidade do carbono. **Scientific American Brasil**, v. 72, p. 80-87, 2008.
- [25] NARITA, A., FENG, X., HERNANDEZ, Y., JENSEN, S. A., BONN, M., YANG, H., VERZHBITSKIY, I. A., CASIRAGHI, C., HANSEN, M. R., KOCH, A. H. R., FYTAS, G., IVASENKO, O., LI, B., MALI, K. S., BALANDINA, T., MAHESH, S., DE FEYTER, S., MÜLLEN, K., Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons. **Nature Chemical**, v. 6, p.126-132, 2014.
- [26] PARK, S., RUOFF, R. S., Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p.217-224, 2009.
- [27] WANG, X., YOU, H., LIU, F., LI, M., WAN, L., LI, S., LI, Q., XU, Y., TIAN, R., YU, Z., XIANG, D., CHENG, J., Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD. **Chemical Vapor Deposition**, v. 15, p.53-56, 2009.
- [28] BERGER, C., SONG, Z., LI, T., LI, X., OGBAZGHI, A. Y., FENG, R., DAI, Z., MARCHENKOV, A. N., CONRAD, E. H., FIRST, P. N., DE HEER, W. A., Ultrathin

Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.19912-19916, 2004.

[29] ALLEN, M. J., TUNG, V. C., KANER, R. B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p.132-145, 2009.

[30] VAN BOMMEL, A. J., CROMBEEN, J. E., VAN TOOREN, A., LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. **Surface Science**, v. 48, p.463-472, 1975.

[31] KOSYNKIN, D. V., HIGGINBOTHAM, A. L., SINITSKII, A., LOMEDA, J. R., DIMIEV, A., PRICE, B. K., TOUR, J. M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. **Nature**, v. 458, p.872-876, 2009.

[32] JIAO, L., ZHANG, L., WANG, X., DIANKOV, G., DAI, H., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. **Nature**, v. 458, p.877-880, 2009.

[33] HERNANDEZ, Y., NICOLOSI, V., LOTYA, M., BLIGHE, F. M., SUN, Z., DE, S., MCGOVERN, I. T., HOLLAND, B., BYRNE, M., GUN'KO, Y. K., BOLAND, J. J., NIRAJ, P., DUESBERG, G., KRISHNAMURTHY, S., GOODHUE, R., HUTCHISON, J., SCARDACI, V., FERRARI, A. C., COLEMAN, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p.563-568, 2008.

[34] COOPER, A. J., WILSON, N. R., KINLOCH, I. A., DRYFE, R. A. W., Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. **Carbon**, v. 66, p.340-350, 2014.

[35] CHUA, C. K., PUMERA, M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p.291-312, 2014.

[36] HUMMERS, W., OFFEMAN, R., Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p.1339 - 1339, 1958.

- [37] LUO, D., ZHANG, G., LIU, J., SUN, X., Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p.11327-11335, 2011.
- [38] JEONG, H.-K., LEE, Y. P., JIN, M. H., KIM, E. S., BAE, J. J., LEE, Y. H., Thermal stability of graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 470, p.255-258, 2009.
- [39] CHEN, D., FENG, H., LI, J., Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p.6027-6053, 2012.
- [40] CUONG, T. V., PHAM, V. H., SHIN, E. W., CHUNG, J. S., HUR, S. H., KIM, E. J., TRAN, Q. T., NGUYEN, H. H., KOHL, P. A., Temperature-dependent photoluminescence from chemically and thermally reduced graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 99, p.041905-041903, 2011.
- [41] PARK, S., AN, J., POTTS, J. R., VELAMAKANNI, A., MURALI, S., RUOFF, R. S., Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. **Carbon**, v. 49, p.3019-3023, 2011.
- [42] PEI, S., CHENG, H.-M., The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p.3210-3228, 2012.
- [43] BANHART, F., KOTAKOSKI, J., KRASHENINNIKOV, A. V., Structural Defects in Graphene. **ACS Nano**, v. 5, p.26-41, 2010.
- [44] LOH, K. P., BAO, Q., EDA, G., CHHOWALLA, M., Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature Chemistry**, v. 2, p.1015-1024, 2010.
- [45] SALVATIERRA, R. V., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p.410-415, 2013.
- [46] HE, Q., WU, S., GAO, S., CAO, X., YIN, Z., LI, H., CHEN, P., ZHANG, H., Transparent, Flexible, All-Reduced Graphene Oxide Thin Film Transistors. **ACS Nano**, v. 5, p.5038-5044, 2011.

- [47] ROY, S., SOIN, N., BAJPAI, R., MISRA, D. S., MCLAUGHLIN, J. A., ROY, S. S., Graphene oxide for electrochemical sensing applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, 2011.
- [48] LIU, S., ZENG, T. H., HOFMANN, M., BURCOMBE, E., WEI, J., JIANG, R., KONG, J., CHEN, Y., Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress. **ACS Nano**, v. 5, p.6971-6980, 2011.
- [49] BLACKMAN, J. A., **Metallic nanoparticles**, Houston, USA, 2009.
- [50] ALIVISATOS, A. P., Nanocrystals: Building blocks for modern materials design. **Endeavour**, v. 21, p.56-60, 1997.
- [51] KAMAT, P. V., Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p.7729-7744, 2002.
- [52] RODUNER, E., Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p.583-592, 2006.
- [53] XIA, Y., XIONG, Y., LIM, B., SKRABALAK, S. E., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p.60-103, 2009.
- [54] BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, p.1025-1102, 2005.
- [55] KIM, F., SONG, J. H., YANG, P., Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p.14316-14317, 2002.
- [56] AMENDOLA, V., BAKR, O., STELLACCI, F., A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. **Plasmonics**, v. 5, p.85-97, 2010.
- [57] LIZ-MARZÁN, L. M., Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. **Langmuir**, v. 22, p.32-41, 2005.

- [58] NOGUEZ, C., Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.3806-3819, 2007.
- [59] LIZ-MARZAN, L., Nanometals: Formation and color. **Materials Today**, v. 7, p.26-31, 2004.
- [60] MOORES, A., GOETTMANN, F., The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. **New Journal of Chemistry**, v. 30, p.1121-1132, 2006.
- [61] YASUN, E., KANG, H., ERDAL, H., CANSIZ, S., OCSOY, I., HUANG, Y.-F., TAN, W., Cancer cell sensing and therapy using affinity tag-conjugated gold nanorods. **Interface Focus**, v. 3, 2013.
- [62] MOTL, N. E., SMITH, A. F., DESANTIS, C. J., SKRABALAK, S. E., Engineering plasmonic metal colloids through composition and structural design. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p.3823-3834, 2014.
- [63] WILEY, B., SUN, Y., MAYERS, B., XIA, Y., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. **Chemistry – A European Journal**, v. 11, p.454-463, 2005.
- [64] TANG, A., QU, S., HOU, Y., TENG, F., WANG, Y., WANG, Z., One-pot synthesis, optical property and self-assembly of monodisperse silver nanospheres. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p.1956-1962, 2011.
- [65] SONG, K., LEE, S., PARK, T., LEE, B., Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p.153-155, 2009.
- [66] PRADEEP, T., ANSHUP, Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 517, p.6441-6478, 2009.
- [67] MORONES, R., M., ELECHIGUERRA, J. L., CAMACHO, A., KATHERINE HOLT, K., KOURI, J. B., RAMIREZ, J. T., MIGUEL JOSE YACAMAN, M. J., The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, 2005.

- [68] OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZANCHET, D., ZARBIN, A. J. G., Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p.429-435, 2005.
- [69] DAWN, A., MUKHERJEE, P., NANDI, A. K., Preparation of Size-Controlled, Highly Populated, Stable, and Nearly Monodispersed Ag Nanoparticles in an Organic Medium from a Simple Interfacial Redox Process Using a Conducting Polymer. **Langmuir**, v. 23, p.5231-5237, 2007.
- [70] SINGH, M., SINHA, I., MANDAL, R. K., Role of pH in the green synthesis of silver nanoparticles. **Materials Letters**, v. 63, p.425-427, 2009.
- [71] HE, P., LIU, H., LI, Z., LIU, Y., XU, X., LI, J., Electrochemical Deposition of Silver in Room-Temperature Ionic Liquids and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect. **Langmuir**, v. 20, p.10260-10267, 2004.
- [72] LU, Z., GU, Y., YANG, J., LI, Z., RUAN, W., XU, W., ZHAO, C., ZHAO, B., SERS-active Ag substrate from the photo-active decomposition of electrodeposited divalent silver oxide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 47, p.99-104, 2008.
- [73] LARKIN, P. J., **Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation**, 2011.
- [74] RAMAN, C. V., KRISHNAN, K. S., A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, p.501-502, 1928.
- [75] FLEISCHMANN, M., HENDRA, P. J., MCQUILLAN, A. J., Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 26, p.163-166, 1974.
- [76] JEANMAIRE, D. L., VAN DUYNE, R. P., Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 84, p.1-20, 1977.

- [77] ALBRECHT, M. G., CREIGHTON, J. A., Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p.5215-5217, 1977.
- [78] KLEINMAN, S. L., FRONTIERA, R. R., HENRY, A.-I., DIERINGER, J. A., VAN DUYNE, R. P., Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p.21-36, 2013.
- [79] SCHATZ, G. C., VAN DUYNE, R. P. 2006. Electromagnetic Mechanism of Surface-Enhanced Spectroscopy. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [80] MOSKOVITS, M., Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p.485-496, 2005.
- [81] MOCK, J. J., NORTON, S. M., CHEN, S. Y., LAZARIDES, A. A., SMITH, D. R., Electromagnetic Enhancement Effect Caused by Aggregation on SERS-Active Gold Nanoparticles. **Plasmonics**, v. 6, p.113-124, 2011.
- [82] OTTO, A., The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p.497-509, 2005.
- [83] LOMBARDI, J. R., BIRKE, R. L., LU, T., XU, J., Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg–Teller contributions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 84, p.4174-4180, 1986.
- [84] UETSUKI, K., VERMA, P., YANO, T.-A., SAITO, Y., ICHIMURA, T., KAWATA, S., Experimental Identification of Chemical Effects in Surface Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol†. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p.7515-7520, 2010.
- [85] XU, H., AIZPURUA, J., KÄLL, M., APELL, P., <title>Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering</title>. **Physical Review E**, v. 62, p.4318-4324, 2000.
- [86] HASELL, T., LAGONIGRO, L., PEACOCK, A. C., YODA, S., BROWN, P. D., SAZIO, P. J. A., HOWDLE, S. M., Silver Nanoparticle Impregnated Polycarbonate

Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p.1265-1271, 2008.

[87] MICHAELS, A. M., JIANG, BRUS, L., Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.11965-11971, 2000.

[88] WANG, T., HU, X., DONG, S., Surfactantless Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanostructures and Their Shape-Dependent SERS Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.16930-16936, 2006.

[89] KUBACKOVA, J., FABRICIOVA, G., MISKOVSKY, P., JANCURA, D., SANCHEZ-CORTES, S., Sensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Detection of Organochlorine Pesticides by Alkyl Dithiol-Functionalized Metal Nanoparticles-Induced Plasmonic Hot Spots. **Analytical Chemistry**, v. 87, p.663-669, 2015.

[90] TESSIER, P. M., ONG, K., CHRISTESEN, S. D., LENHOFF, A. M., KALER, E. W., VELEV, O. D. 2002. Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal Americal Chemical Society**, v. 122, p. 9554-9555, 2000.

[91] BROWN, K. R., NATAN, M. J., Hydroxylamine Seeding of Colloidal Au Nanoparticles in Solution and on Surfaces. **Langmuir**, v. 14, p.726-728, 1998.

[92] HU, X., CHENG, W., WANG, T., WANG, Y., WANG, E., DONG, S., Fabrication, Characterization, and Application in SERS of Self-Assembled Polyelectrolyte–Gold Nanorod Multilayered Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p.19385-19389, 2005.

[93] YANG, J., PALLA, M., BOSCO, F. G., RINDZEVICIUS, T., ALSTRØM, T. S., SCHMIDT, M. S., BOISEN, A., JU, J., LIN, Q., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Based Quantitative Bioassay on Aptamer-Functionalized Nanopillars Using Large-Area Raman Mapping. **ACS Nano**, v. 7, p.5350-5359, 2013.

[94] WANG, Y., CHEN, H., DONG, S., WANG, E., Surface enhanced Raman scattering of p-aminothiophenol self-assembled monolayers in sandwich structure

fabricated on glass. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p.074709-074708, 2006.

[95] YANG, B., LIU, Z., GUO, Z., ZHANG, W., WAN, M., QIN, X., ZHONG, H., In situ green synthesis of silver–graphene oxide nanocomposites by using tryptophan as a reducing and stabilizing agent and their application in SERS. **Applied Surface Science**, v. 316, p.22-27, 2014.

[96] ZHAO, H., FU, H., ZHAO, T., WANG, L., TAN, T., Fabrication of small-sized silver NPs/graphene sheets for high-quality surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 375, p.30-34, 2012.

[97] CHEN, J., ZHENG, X., WANG, H., ZHENG, W., Graphene oxide-Ag nanocomposite: In situ photochemical synthesis and application as a surface-enhanced Raman scattering substrate. **Thin Solid Films**, v. 520, p.179-185, 2011.

[98] FAN, W., LEE, Y. H., PEDIREDDY, S., ZHANG, Q., LIU, T., LING, X. Y., Graphene oxide and shape-controlled silver nanoparticle hybrids for ultrasensitive single-particle surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensing. **Nanoscale**, v. 6, p.4843-4851, 2014.

[99] CHEN, S., LI, X., ZHAO, Y., CHANG, L., QI, J., Graphene oxide shell-isolated Ag nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering. **Carbon**, v. 81, p.767-772, 2015.

[100] BENÍTEZ–MARTÍNEZ, S., LÓPEZ-LORENTE, Á. I., VALCÁRCEL, M., Multilayer graphene–gold nanoparticle hybrid substrate for the SERS determination of metronidazole. **Microchemical Journal**, v. 121, p.6-13, 2015.

[101] MURPHY, S., HUANG, L., KAMAT, P. V., Reduced Graphene Oxide–Silver Nanoparticle Composite as an Active SERS Material. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p.4740-4747, 2013.

[102] LIU, X., CAO, L., SONG, W., AI, K., LU, L., Functionalizing Metal Nanostructured Film with Graphene Oxide for Ultrasensitive Detection of Aromatic Molecules by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p.2944-2952, 2011.

- [103] HU, Y., LU, L., LIU, J., CHEN, W., Direct growth of size-controlled gold nanoparticles on reduced graphene oxide film from bulk gold by tuning electric field: effective methodology and substrate for surface enhanced Raman scattering study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.11994-12000, 2012.
- [104] LEE, J., NOVOSELOV, K. S., SHIN, H. S., Interaction between Metal and Graphene: Dependence on the Layer Number of Graphene. **ACS Nano**, v. 5, p.608-612, 2010.
- [105] LI, X., LI, J., ZHOU, X., MA, Y., ZHENG, Z., DUAN, X., QU, Y., Silver nanoparticles protected by monolayer graphene as a stabilized substrate for surface enhanced Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 66, p.713-719, 2014.
- [106] DU, Y., ZHAO, Y., QU, Y., CHEN, C.-H., CHEN, C.-M., CHUANG, C.-H., ZHU, Y., Enhanced light-matter interaction of graphene-gold nanoparticle hybrid films for high-performance SERS detection. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, p.4683-4691, 2014.
- [107] QIAN, Z., CHENG, Y., ZHOU, X., WU, J., XU, G., Fabrication of graphene oxide/Ag hybrids and their surface-enhanced Raman scattering characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p.103-107, 2013.
- [108] HSU, K.-C., CHEN, D.-H., Microwave-assisted green synthesis of Ag/reduced graphene oxide nanocomposite as a surface-enhanced Raman scattering substrate with high uniformity. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p.193, 2014.
- [109] JIANG, M., QIAN, Z., ZHOU, X., XIN, X., WU, J., CHEN, C., ZHANG, G., XU, G., CHENG, Y., CTAB micelles assisted rGO-AgNP hybrids for SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v., 2015.
- [110] HE, F.-A., FAN, J.-T., SONG, F., ZHANG, L.-M., LAI-WA CHAN, H., Fabrication of hybrids based on graphene and metal nanoparticles by in situ and self-assembled methods. **Nanoscale**, v., 2011.

- [111] TAN, C., HUANG, X., ZHANG, H., Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures. **Materials Today**, v. 16, p.29-36, 2013.
- [112] XU, C., WANG, X., ZHU, J., Graphene–Metal Particle Nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.19841-19845, 2008.
- [113] BABY, T. T., RAMAPRABHU, S., Synthesis and nanofluid application of silver nanoparticles decorated graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.9702-9709, 2011.
- [114] BAO, Q., ZHANG, D., QI, P., Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p.463-470, 2011.
- [115] BEI, F., HOU, X., CHANG, S. L. Y., SIMON, G. P., LI, D., Interfacing Colloidal Graphene Oxide Sheets with Gold Nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, p.5958-5964, 2011.
- [116] SHEN, J., SHI, M., LI, N., YAN, B., MA, H., HU, Y., YE, M., Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. **Nano Research**, v. 3, p.339-349, 2010.
- [117] TIEN, H.-W., HUANG, Y.-L., YANG, S.-Y., WANG, J.-Y., MA, C.-C. M., The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films. **Carbon**, v. 49, p.1550-1560, 2011.
- [118] HE, T., LIU, H., ZHOU, Y., YANG, J., CHENG, X., SHI, H., Antibacterial effect and proteomic analysis of graphene-based silver nanoparticles on a pathogenic bacterium *Pseudomonas aeruginosa*. **BioMetals**, v. 27, p.673-682, 2014.
- [119] TANG, M., WU, T., XU, X., ZHANG, L., WU, F., Factors that affect the stability, type and morphology of Pickering emulsion stabilized by silver nanoparticles/graphene oxide nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p.118-129, 2014.

- [120] LEE, K., AHMED, M. S., JEON, S., Various Carbon Chain Containing Linkages Grafted Graphene with Silver Nanoparticles Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, p.F1-F8, 2015.
- [121] CAI, X., TAN, S., YU, A., ZHANG, J., LIU, J., MAI, W., JIANG, Z., Sodium 1-Naphthalenesulfonate-Functionalized Reduced Graphene Oxide Stabilizes Silver Nanoparticles with Lower Cytotoxicity and Long-Term Antibacterial Activity. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 7, p.1664-1670, 2012.
- [122] VIJAY KUMAR, S., HUANG, N. M., LIM, H. N., MARLINDA, A. R., HARRISON, I., CHIA, C. H., One-step size-controlled synthesis of functional graphene oxide/silver nanocomposites at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p.217-224, 2013.
- [123] ORTH, E. S., FONSACA, J. E. S., DOMINGUES, S. H., MEHL, H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. **Carbon**, v. 61, p.543-550, 2013.
- [124] CAI, X., LIN, M., TAN, S., MAI, W., ZHANG, Y., LIANG, Z., LIN, Z., ZHANG, X., The use of polyethyleneimine-modified reduced graphene oxide as a substrate for silver nanoparticles to produce a material with lower cytotoxicity and long-term antibacterial activity. **Carbon**, v. 50, p.3407-3415, 2012.
- [125] HONGLIANG, S., KONGLIANG, X., GUOLONG, L., HONGBIN, L., ZHENNING, L., Graphene-Supported Silver Nanoparticles for pH-Neutral Electrocatalytic Oxygen Reduction. **Nanotechnology, IEEE Transactions on**, v. 13, p.789-794, 2014.
- [126] BARUA, S., THAKUR, S., AIDEW, L., BURAGOHAIN, A. K., CHATTOPADHYAY, P., KARAK, N., One step preparation of a biocompatible, antimicrobial reduced graphene oxide-silver nanohybrid as a topical antimicrobial agent. **RSC Advances**, v. 4, p.9777-9783, 2014.

- [127] LI, C., WANG, X., CHEN, F., ZHANG, C., ZHI, X., WANG, K., CUI, D., The antifungal activity of graphene oxide–silver nanocomposites. **Biomaterials**, v. 34, p.3882-3890, 2013.
- [128] LI, J., KUANG, D., FENG, Y., ZHANG, F., XU, Z., LIU, M., WANG, D., Green synthesis of silver nanoparticles–graphene oxide nanocomposite and its application in electrochemical sensing of tryptophan. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 42, p.198-206, 2013.
- [129] SHEN, J., LI, T., SHI, M., LI, N., YE, M., Polyelectrolyte-assisted one-step hydrothermal synthesis of Ag-reduced graphene oxide composite and its antibacterial properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, p.2042-2047, 2012.
- [130] MENG, X.-H., SHAO, X., LI, H.-Y., LIU, F.-Z., PU, X.-P., LI, W.-Z., SU, C.-H., One-step hydrothermal synthesis, characterization and visible-light catalytic property of Ag-reduced graphene oxide composite. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p.1453-1457, 2013.
- [131] DINH, D. A., HUI, K. S., HUI, K. N., CHO, Y. R., ZHOU, W., HONG, X., CHUN, H.-H., Green synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite films. **Applied Surface Science**, v. 298, p.62-67, 2014.
- [132] LIU, S., YAN, J., HE, G., ZHONG, D., CHEN, J., SHI, L., ZHOU, X., JIANG, H., Layer-by-layer assembled multilayer films of reduced graphene oxide/gold nanoparticles for the electrochemical detection of dopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 672, p.40-44, 2012.
- [133] LIU, Y., ZHANG, Y., DING, H., XU, S., LI, M., KONG, F., LUO, Y., LI, G., Self-assembly of noble metallic spherical aggregates from monodisperse nanoparticles: their synthesis and pronounced SERS and catalytic properties. **J Mater Chem A**, v. 10, p.3362 - 3371, 2013.
- [134] HUANG, Y.-L., BAJI, A., TIEN, H.-W., YANG, Y.-K., YANG, S.-Y., WU, S.-Y., MA, C.-C. M., LIU, H.-Y., MAI, Y.-W., WANG, N.-H., Self-assembly of silver–graphene hybrid on electrospun polyurethane nanofibers as flexible transparent conductive thin films. **Carbon**, v. 50, p.3473-3481, 2012.

- [135] MOOZARM NIA, P., LORESTANI, F., MENG, W. P., ALIAS, Y., A novel non-enzymatic H₂O₂ sensor based on polypyrrole nanofibers–silver nanoparticles decorated reduced graphene oxide nano composites. **Applied Surface Science**, v. 332, p.648-656, 2015.
- [136] HSIAO, S.-T., TIEN, H.-W., LIAO, W.-H., WANG, Y.-S., LI, S.-M., MMA, C.-C., YU, Y.-H., CHUANG, W.-P., A highly electrically conductive graphene-silver nanowire hybrid nanomaterial for transparent conductive films. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, p.7284-7291, 2014.
- [137] ZHOU, Y., YANG, J., CHENG, X., ZHAO, N., SUN, H., LI, D., Transparent and conductive reduced graphene oxide/silver nanoparticles multilayer film obtained by electrical self-assembly process with graphene oxide sheets and silver colloid. **RSC Advances**, v. 3, p.3391-3398, 2013.
- [138] RAO, C. N. R., KALYANIKUTTY, K. P., The Liquid–Liquid Interface as a Medium To Generate Nanocrystalline Films of Inorganic Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p.489-499, 2008.
- [139] BRAMHAIAH, K., JOHN, N. S., Hybrid films of reduced graphene oxide with noble metal nanoparticles generated at a liquid/liquid interface for applications in catalysis. **RSC Advances**, v. 3, p.7765-7773, 2013.
- [140] ZHANG, P., HUANG, Y., LU, X., ZHANG, S., LI, J., WEI, G., SU, Z., One-Step Synthesis of Large-Scale Graphene Film Doped with Gold Nanoparticles at Liquid–Air Interface for Electrochemistry and Raman Detection Applications. **Langmuir**, v. 30, p.8980-8989, 2014.
- [141] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [142] OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A Simple Two-Phase Route to Silver Nanoparticles/Polyaniline Structures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.

- [143] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p.2592-2594, 2011.
- [144] HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p.1339-1339, 1958.
- [145] JU, H.-M., HUH, S. H., CHOI, S.-H., LEE, H.-L., Structures of thermally and chemically reduced graphene. **Materials Letters**, v. 64, p.357-360, 2010.
- [146] JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data. 1995.
- [147] PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, p.10560-10564, 2008.
- [148] CUONG, T. V., PHAM, V. H., TRAN, Q. T., HAHN, S. H., CHUNG, J. S., SHIN, E. W., KIM, E. J., Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide. **Materials Letters**, v. 64, p.399-401, 2010.
- [149] KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L., SCHATZ, G. C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p.668-677, 2002.
- [150] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p.1558-1565, 2007.
- [151] WANG, G., YANG, J., PARK, J., GOU, X., WANG, B., LIU, H., YAO, J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.8192-8195, 2008.

- [152] ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., ALEM, N., GANNETT, W., ZETTL, A., Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. **Advanced Materials**, v. 22, p.4467-4472, 2010.
- [153] DE FARIA, A. F., MARTINEZ, D. S. T., MEIRA, S. M. M., DE MORAES, A. C. M., BRANDELLI, A., FILHO, A. G. S., ALVES, O. L., Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 113, p.115-124, 2014.
- [154] SHEN, J., HU, Y., SHI, M., LU, X., QIN, C., LI, C., YE, M., Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, v. 21, p.3514-3520, 2009.
- [155] SU, C.-Y., XU, Y., ZHANG, W., ZHAO, J., TANG, X., TSAI, C.-H., LI, L.-J., Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 21, p.5674-5680, 2009.
- [156] SOLÍS-FERNÁNDEZ, P., PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., GUARDIA, L., FERNÁNDEZ-MERINO, M. J., DOBRIK, G., BIRÓ, L. P., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Global and Local Oxidation Behavior of Reduced Graphene Oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p.7956-7966, 2011.
- [157] MOON, I. K., LEE, J., RUOFF, R. S., LEE, H., Reduced graphene oxide by chemical graphitization. **Nature Communication**, v. 1, p.73, 2010.
- [158] KIM, K., LEE, H. S., Effect of Ag and Au Nanoparticles on the SERS of 4-Aminobenzenethiol Assembled on Powdered Copper. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p.18929-18934, 2005.
- [159] ZHENG, J., ZHOU, Y., LI, X., JI, Y., LU, T., GU, R., Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol in Assemblies of Nanosized Particles and the Macroscopic Surface of Silver. **Langmuir**, v. 19, p.632-636, 2003.
- [160] ZHOU, Q., FAN, Q., ZHUANG, Y., LI, Y., ZHAO, G., ZHENG, J., Effect of Substrate on Surface-Enhanced Raman Scattering of Molecules Adsorbed on Immobilized Silver Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.12029-12033, 2006.

- [161] HU, X., WANG, T., WANG, L., DONG, S., Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol Self-Assembled Monolayers in Sandwich Structure with Nanoparticle Shape Dependence: Off-Surface Plasmon Resonance Condition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.6962-6969, 2007.
- [162] SUN, L., SONG, Y., WANG, L., GUO, C., SUN, Y., LIU, Z., LI, Z., Ethanol-Induced Formation of Silver Nanoparticle Aggregates for Highly Active SERS Substrates and Application in DNA Detection. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.1415-1422, 2008.
- [163] OSAWA, M., MATSUDA, N., YOSHII, K., UCHIDA, I., Charge transfer resonance Raman process in surface-enhanced Raman scattering from p-aminothiophenol adsorbed on silver: Herzberg-Teller contribution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p.12702-12707, 1994.
- [164] ORENDORFF, C. J., GEARHEART, L., JANA, N. R., MURPHY, C. J., Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p.165-170, 2006.
- [165] WANG, Y., CHEN, H., DONG, S., WANG, E., Surface enhanced Raman scattering of p-aminothiophenol self-assembled monolayers in sandwich structure fabricated on glass, **AIP**, 2006.
- [166] NGO, Y. H., LI, D., SIMON, G. P., GARNIER, G., Effect of cationic polyacrylamides on the aggregation and SERS performance of gold nanoparticles-treated paper. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 392, p.237-246, 2013.
- [167] HUANG, Q., WANG, J., WEI, W., YAN, Q., WU, C., ZHU, X., A facile and green method for synthesis of reduced graphene oxide/Ag hybrids as efficient surface enhanced Raman scattering platforms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p.123-130, 2015.
- [168] LIU, M., CHEN, W., Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 46, p.68-73, 2013.

[169] ZHAO, N., CHENG, X., ZHOU, Y., YANG, M., YANG, J., ZHONG, T., ZHENG, S., Synthesis of flexible free-standing silver nanoparticles-graphene films and their surface-enhanced Raman scattering activity. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p.1-11, 2014.

[170] ZHANG, Z., XU, F., YANG, W., GUO, M., WANG, X., ZHANG, B., TANG, J., A facile one-pot method to high-quality Ag-graphene composite nanosheets for efficient surface-enhanced Raman scattering. **Chemical Communications**, v. 47, p.6440-6442, 2011.

ANEXOS

Produção científica 2011-2014

Congressos e Encontros

- 6º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos & 3º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2011, Santa Maria;
- 4º Encontro do INCT de nanomateriais de carbono, 2012. Síntese e aplicação de filmes finos de grafeno/nanopartículas de prata. **Mehl H.**, Oliveira, M. M., Zarbin A. J. G.
- XI Encontro da SBPMat, Florianópolis, 2012, Preparation of films graphene/silver nanoparticles composites for application in SERS. **Mehl H.**, Oliveira, M. M., Zarbin A. J. G.
- 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Síntese e caracterização de nanocompósitos grafeno/nanopartículas metálicas. **Mehl H.**, Oliveira, M. M., Zarbin A. J. G.
- Escola de Altos Estudos da CAPES, Física do Grafeno: aspectos básicos e avançados. 2012, Belo Horizonte. Filmes interfaciais de grafeno e nanopartículas de prata. **Mehl H.**, Oliveira, M. M., Zarbin A. J. G.
- 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2013, Águas de Lindóia. Preparação de filmes finos de grafeno/nanopartículas de prata para aplicação como substrato SERS. **Mehl H.**, Oliveira, M. M., Zarbin A. J. G.
- 5º Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono. 2014, Belo Horizonte. Síntese, Caracterização e Aplicação de filmes finos de nanocompósitos de nanopartículas de prata com grafeno e óxido de grafeno. **Mehl H.**, Oliveira, M. M., Zarbin A. J. G.
- 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2014, Natal. Filmes finos de nanocompósitos de nanopartículas de prata com grafeno e óxido de

grafeno: preparação, caracterização e aplicações. **Mehl H.**, Oliveira, M. M., Zarbin A. J. G.

Artigos

Orth, E. S., Fonsaca, J. E. S., Domingues, S. H., **Mehl, H.**, Oliveira, M. M., Zarbin, A. J. G., Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. Carbon, v. 61, p.543-550, 2013.

Mehl, H., Matos, C. F., Neiva, E. G. C., Domingues, S. H , Zarbin, A. J. G., Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. Química Nova, V. 37, N. 10, 1639-1645, 2014.

Mehl, H., Oliveira, M. M., Zarbin, A. J. G., Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid–liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. Journal of Colloid and Interface Science, v. 438, p. 29–38, 2015.